

RESUMEN

El proceso de coloración de los aceros inoxidables se ha estudiado por motivos principalmente estéticos, ya que manteniendo sus propiedades de resistencia a la corrosión en intemperie, se aporta un valor añadido al poderse emplear con fines decorativos.

Tras un análisis bibliográfico, se ha podido valorar el avance de la técnica. Anteriormente se limitaba a ennegrecimientos superficiales o a coloraciones con una gama limitada de colores producidos por tratamientos térmicos. Posteriormente, se empleó el sistema conocido como método INCO, que consiste en una electrólisis por corriente continua en un baño constituido por una disolución de ácido crómico y ácido sulfúrico. Actualmente los últimos estudios se dirigen hacia la electrólisis por corriente alterna en un baño de ácido sulfúrico, evitando añadir ácido crómico, ya que el Cromo (VI) es muy contaminante, peligroso para la salud y está siendo prohibido en algunas áreas industriales.

El presente proyecto fin de carrera se ha enfocado a realizar una comparativa de las técnicas de coloración existentes, dedicando mayor énfasis a la técnica de electrólisis por corriente alterna. El objetivo es aportar conocimiento sobre el mecanismo de formación de los compuestos responsables de la coloración y de la protección superficial que presentan. El acero inoxidable utilizado se corresponde con el acero austenítico AISI-304.

Las capas formadas han sido estudiadas por técnicas de caracterización microestructural, espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), colorimétricamente y asimismo se ha evaluado su resistencia a la corrosión mediante ensayos de corrosión acelerada por niebla salina.

Como conclusión principal se extrae que la técnica que mejor garantiza las propiedades de resistencia a la corrosión obteniendo una amplia gama de colores por formación de compuestos estables y con el importante beneficio de no introducir ácido crómico en la disolución es la técnica de corriente alterna.





ÍNDICE

RESUMEN	1
ÍNDICE	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. ESTADO DE LA TÉCNICA. ANTECEDENTES	7
3. PARTE EXPERIMENTAL	9
3.1 Análisis del material	9
3.2 Coloración	11
3.2.1 Operaciones previas al proceso de coloración	13
3.2.2 Coloración térmica	13
3.2.3 Coloración química	13
3.2.4 Coloración electroquímica	13
3.2.4.1 Corriente continua	13
3.2.4.2 Corriente alterna	15
4. RESULTADOS	19
4.1 Medida del color	19
4.1.1 Coloración térmica	22
4.1.2 Coloración química	29
4.1.3 Coloración electroquímica	30
4.2 Caracterización de la capa por microscopia electrónica de barrido	39
4.3 Caracterización de la capa por difracción de RX rasantes	43



4.4 Caracterización de la capa mediante XPS	49
4.5 Profundidad de la película	82
4.6 Ensayos de desgaste	83
4.7 Ensayos de corrosión	84
4.8 Mecanismo de crecimiento del óxido	88
5. ANÁLISIS ECONÓMICA	91
6. ANÁLISIS IMPACTO AMBIENTAL	95
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	97
CONCLUSIONES	99
AGRADECIMIENTOS	101
BIBLIOGRAFÍA	103



1. INTRODUCCIÓN

Las primeras aplicaciones de aceros inoxidables en la edificación aparecen a finales de los años veinte y principios de los treinta. Tanto en productos acabados de acería como en productos elaborados de acero inoxidable, el estado superficial tiene una elevada importancia, debido a la resistencia intrínseca a la corrosión, ya que se trata de un material que no se protege de la corrosión mediante pinturas, esmaltados o revestimientos, sino que por el contrario se autopasiva en ambientes suficientemente oxidantes.

El acabado superficial de una pieza fabricada se efectúa sobre el elemento ya terminado, si bien en diversos casos de elaboración que permiten no dañar las superficies del material inicial se prefiere partir de un semielaborado ya terminado de acabado superficial, protegiendo adecuadamente la superficie durante la elaboración.

A medida que los arquitectos se fueron familiarizando con este material, se le fue dando valor también desde un punto de vista estético y estructural, interpretando sus posibilidades tecnológicas.

Siguiendo este criterio de utilizar el material al completo de sus posibilidades, las aplicaciones se fueron multiplicando especialmente a partir de los años sesenta, formando parte de notables realizaciones como: el Union Carbide Building de Nueva Cork (AISI 304), el Gateway Center de Pittsburgh (AISI 304), el planetario de Bochum (AISI 316), la Thyssen Haus de Dusseldorf (AISI 304), la sede del Centro Sperimentale Metallurgico de Castel Romano (AISI 316) y la catedral de Santa María en Tokio (AISI 304).

Teniendo en cuenta el potencial estético de los aceros inoxidables, el objetivo principal es estudiar las diferentes técnicas que permiten su coloración, enfocándonos principalmente en la técnica electroquímica por corriente alterna. A su vez, caracterizar la capa formada mediante microscopia electrónica, difracción de rayos X rasantes y mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.

Este trabajo se centrará en el estudio de la coloración de aceros inoxidables austeníticos, compuesto por aleaciones hierro-carbono-cromo-níquel.





2. ESTADO DE LA TÉCNICA. ANTECEDENTES

Antes la coloración se limitaba a ennegrecimientos superficiales o a coloraciones con una gama limitada de matices producidos por tratamientos térmicos o por inmersiones en baños de sales fundidas [1].

Posteriormente, se empleó el método INCO que consiste en una electrolisis aplicando corriente continua y un posterior endurecimiento catódico. Se basaba principalmente en una disolución acuosa conteniendo 2.5 M CrO_3 y 5.0 M H_2SO_4 aplicando una diferencia de potencial a una temperatura y tiempo determinados.

El estudio de esta técnica avanzó al realizarse la electrolisis por corriente alterna, permitiendo así que el color se forme por electrolisis anódica y a la vez en el mismo proceso se produzca el endurecimiento de la capa mediante la electrolisis catódica [4].

Al buscar alternativas a la disolución con ácido crómico, es decir sin añadir Cr^{6+} a la disolución, se han encontrado estudios que indican que sería suficiente una solución 5.0 M H_2SO_4 aplicando una densidad de corriente determinada pulsante (triangular o cuadrática) a una temperatura y tiempos determinados para obtener una gran gama de colores. [5] y [6].

La capa inerte de óxido de cromo de la superficie del acero inoxidable es la que le proporciona la característica de la resistencia a la corrosión del material y, en caso de dañarse, ella misma se repara ante la presencia del oxígeno.

El acero inoxidable austenítico es el más adecuado para el proceso de coloración electrolítico. Dependiendo del tiempo, durante la inmersión del acero en una disolución ácida, se forma la capa en la superficie y mediante el efecto físico de la interferencia de la luz, es decir la superposición de la luz que entra y se refleja, se produce un efecto de color intenso. El tipo específico de color que pasa a través de la capa es: bronce, dorado, rojo, púrpura y verde, correspondiendo a un aumento del espesor aproximado entre 0,02 y 0,36 micrómetros. [1] La capa inicial de óxido de cromo coloreada no es susceptible de alterarse por la luz ultravioleta y, como el proceso de coloreado no incluye pigmentos, se puede realizar un tratamiento posterior sin fractura. Por ejemplo, al doblarse, la capa inerte se estirará en el ángulo y al disminuir el grosor se reducirá ligeramente la profundidad del color. Como la capa inerte de la superficie es transparente, el sustrato proporcionará la apariencia



final, es decir, un acabado mate provocará un color mate, y un pulido de espejo producirá un color muy reflectante.

Este proceso produce un color permanente que no requiere restauración, (a diferencia de las superficies pintadas), aunque hay que asegurarse de no dañar la superficie ya que no se puede reparar fácilmente. El acero inoxidable coloreado por este proceso no se puede soldar sin arañar la superficie coloreada.



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ANÁLISIS DEL MATERIAL

Entre las clasificaciones más consideradas en el sector de los aceros inoxidables se encuentran sin duda la AISI (Instituto Americano del Hierro y el Acero, American Iron and Steel Institute) y la SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, Society of Automotive Engineers).

Entre la clasificación de los aceros encontramos: Aceros austeníticos al cromo-níquel, designados por un número 3, serie “300” que tiene como composición básica 12 y 8 % de níquel, siendo la gama con más éxito a nivel comercial.

La tabla 1 muestra un ejemplo de comparación de las propiedades mecánicas y físicas de varios aceros. Este último presenta una mejor combinación de las propiedades mecánicas y físicas, por ello se escogió para este estudio.

Tipo de acero propiedades	AISI 420 13 % Cromo	AISI 430 18 % Cromo	AISI 304 18 % Cr y 8 % Ni
Magnetismo	<i>sí</i>	<i>sí</i>	<i>no</i>
Resistencia a la Oxidación	<i>En contacto con la atmósfera</i>	<i>Usos interiores, pero presenta problemas en exteriores</i>	<i>Excelente</i>
Dilatación térmica	<i>Casi igual al acero de bajo carbono</i>	<i>Casi igual al acero de bajo carbono</i>	<i>1,5 veces superior al acero de bajo carbono</i>
Conductividad térmica	<i>Mitad que la del acero de bajo carbono</i>	<i>Mitad que la del acero de bajo carbono</i>	<i>Triple que la del acero de bajo carbono</i>
Soldabilidad	<i>Baja</i>	<i>Media</i>	<i>Excelente</i>

Tabla 1: Comparación de las propiedades mecánicas y físicas de varios aceros.

Para confirmar el tipo de acero, se realizó un análisis químico mediante un espectrómetro de emisión:



Figura 1. SpectroMax. Espectrómetro de emisión.



Los principios físicos de esta técnica se basan en la emisión de fotones, dentro del rango visible del espectro electromagnético, por parte de los diferentes elementos que componen una muestra al ser excitada por medio de una chispa. Cada elemento emite en una determinada longitud de onda lo cual permite calcular la concentración de cada uno mediante monocromadores y detectores CCD. Un CCD (siglas en inglés del *charge-coupled device*: “dispositivo de cargas eléctricas interconectadas”) es un circuito integrado que contiene un número determinado de condensadores enlazados o acoplados.

Se ha hallado la siguiente composición química en las plaquetas del acero inoxidable a tratar:

C %	Si %	Mn %	P %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Nb %	V %	Fe %	N %
0.064	0.384	1.75	0.034	17.89	7.84	0.317	0.055	0.327	0.039	0.091	71,2	0.042

Tabla 2. Composición química del acero inoxidable austenítico

Las probetas corresponden con acero inoxidable austenítico: **AISI 304**.



3. 2 COLORACIÓN

3.2.1 Operaciones previas al proceso de coloración

Para el tratamiento de los aceros inoxidables, es necesario realizar tres operaciones previas.
[1]

El desengrase: Es una operación de suma importancia para la eliminación de cualquier traza de grasa y suciedad de la superficie del elemento de acero inoxidable, antes de someterlo a cualquier tratamiento térmico o de acabado superficial.

En el caso de abrillantado electrolítico los residuos de suciedad no eliminados podrían alterar la superficie de la pieza fabricada.

La operación de desengrase puede efectuarse con diversos medios como el lavado con soluciones alcalinas, con emulsiones, con disolventes, con detergentes, o bien por medio de tratamiento mediante de chorros de vapor o agua caliente a presión y limpieza con ultrasonidos. Es desaconsejable las soluciones de compuestos de cloro en el caso de piezas fabricadas que puedan presentar fisuras, intersticios o en cualquier caso cavidades cerradas. En este caso se ha empleado etanol (Referencia: Etanol absoluto Normapur para análisis).

El decapado es esencialmente una operación destinada a eliminar la cascarilla de óxido que se forma en un elemento constructivo o una pieza fabricada, cuando éstos sufren un calentamiento a temperatura elevada en presencia de oxígeno atmosférico.

Los sistemas de decapado pueden ser de tipo mecánico (por ejemplo, arenado con arena silíceo) que generalmente preceden a los químicos cuando la cantidad de cascarilla es de notable espesor y muy adherente a la superficie, o bien de tipo químico.

En este último caso, se opera con baños generalmente a temperatura superior a la ambiente, y durante tiempos en proporción al espesor de la cascarilla a arrancar, o bien a su adherencia.

Los baños de decapado son muy agresivos y a veces tóxicos (presencia de ácido fluorhídrico) y por ello es absolutamente necesario disponer las instalaciones con los sistemas de seguridad correspondientes, y proceder luego a lavados cuidadosos de las piezas y en general de los elementos decapados.



Es necesario además evitar tiempos de permanencia excesivamente prolongados en los baños de decapado para prevenir el deterioro de las piezas; si la cascarilla es muy adherente conviene alternar los baños de decapado con una acción mecánica de cepillado (con cepillos de fibra inerte o hilos de acero inoxidable) para facilitar su eliminación.

La descontaminación es, por el contrario, el tratamiento que sirve para eliminar de la superficie de acero inoxidable los restos de hierro o de otros metales que la hubieran contaminado durante las elaboraciones.

La contaminación de los aceros inoxidables es negativa no sólo desde una perspectiva estética, sino también por la posibilidad de inicio de corrosión y por ello de un deterioro directo, perjudicando las condiciones de pasividad de la zona contaminada. Este hecho puede dar origen, según la condiciones de aplicación de la pieza, a diferentes tipos de corrosión.

El tratamiento de descontaminación consiste en sumergir o tratar la superficie de la pieza fabricada o del semielaborado con soluciones apropiadas, para disolver las partes contaminantes (residuos y óxidos de hierro o de otros metales) y reconstituir la capa pasiva eventualmente dañada. Tales soluciones se emplean en concentraciones y a temperaturas convenientes durante determinados períodos de aplicación.

Después de la descontaminación, que no debe alterar en modo alguno el estado superficial de la pieza fabricada ni del semielaborado, se debe practicar un lavado cuidadoso con agua, para eliminar cualquier residuo de disolución ácida.

Un tratamiento de descontaminación, correctamente practicado, tiene siempre un influjo beneficioso sobre la estabilidad de la pasivación de los aceros inoxidable, de ahí el uso, por otra parte impropio, del término “pasivación” para este tratamiento.



3.2.2 Coloración térmica

Se realizó un desengrase mediante etanol (Referencia Etanol absoluto Normapur para análisis).

Posteriormente, se colocaron las probetas en un horno a temperatura elevada y se siguieron dos condiciones de tratamiento:

1. Manteniendo la temperatura constante y variando el tiempo.
2. Manteniendo el tiempo constante y variando la temperatura.

Al extraer las probetas del horno, se dejan enfriar en un desecador.

3.2.3 Coloración química

La coloración se realiza mediante la inmersión de las probetas de acero inoxidable en ácido sulfúrico 5M a 100 °C.

3.2.4 Coloración electroquímica

3.2.4.1 Corriente continua

La diferencia de espesor de la película conlleva a diferentes colores debido a la interferencia de la luz reflejada en las interfaces de la película de óxido/aire y acero/película de óxido.

El método más moderno empleado hasta la fecha, es el conocido como método “INCO”, las patentes son propiedad de la Internacional Nickel Ltd. (British Patent 1 222 172 y 1 222 173 y sus extensiones correspondientes) [16] y [17].

El sistema de coloración consiste en la inmersión en un baño formado por una disolución de:

12 % ÷ 18 % en peso de ácido crómico



27 % ÷ 33 % en peso de ácido sulfúrico

60 % en peso de agua.

La temperatura del baño está comprendida entre los 65 °C y los 95 °C, y los tiempos de inmersión permiten obtener diferentes coloraciones en función de las temperaturas y de las composiciones del baño.

Según la literatura [1], las mejores condiciones operativas se obtienen a temperatura de 80 ÷ 85 °C con una disolución formada por:

14 % en peso de ácido crómico

28 % en peso de ácido sulfúrico

60 % en peso de agua

En estas condiciones, la formación de los colores (que tiene lugar por “interferencia” aprovechando la diferencia de fase entre los rayos de luz reflejados por la superficie del óxido formado durante el tratamiento y los reflejados por la superficie metálica subyacente) depende de las variables temperatura y tiempo y permite obtener una óptima reproducción que no es función de la forma de la pieza.

El efecto de coloración es función esencialmente del espesor de óxido generado el tratamiento.

La coloración puede practicarse en piezas de dimensiones y formas cualesquiera, con tal de poder disponer de cubetas de adecuadas dimensiones. La sucesión de los colores en función del tiempo de inmersión (obviamente referidos a un rayo incidente de luz blanca) es: bronce, azul, rojo, púrpura y verde; naturalmente pueden obtenerse diversas tonalidades para cada color, variando correspondientemente los tiempos dentro de ciertos intervalos.

La coloración así obtenida es poco resistente al desgaste y en general a la abrasión, es necesario por ello, practicar a continuación un procedimiento de endurecimiento de la película coloreada.

El endurecimiento se consigue por un tratamiento catódico consecutivo a un lavado de agua



fría, posterior, a su vez, al tratamiento de coloración.

Enmascarando oportunamente algunas partes de la superficie es posible obtener figuras y coloraciones, también con diferentes colores (conviene recordar que el tiempo de inmersión es lo que determina el color) y por ello puede procederse a inmersiones sucesivas, enmascarando algunas partes para obtener coloraciones distintas en la misma superficie.

Puesto que la coloración es del tipo “por interferencia” con diferentes acabados superficiales (abrillantado, satinado, arenado, etc) se producen variaciones de tonalidad y color particularmente apreciables.



Figura 2. Fuente de alimentación continua.

Condiciones de ensayo:

Temperatura constante 70° C con variación del tiempo: 20/30/40 minutos, aplicando 1500 mV (lecturas aproximadas de intensidad tomadas directamente de la fuente de corriente continua: 0,35 A, Figura 2). Tamaño de la zona expuesta de la probeta: 4 x 4 cm.

3.2.4.2 Corriente alterna

El estudio continuó con una disolución de 5 M H_2SO_4 a temperaturas elevadas y aplicando corriente alterna mediante una polarización de onda triangular. La característica principal de una corriente alterna es que durante un instante de tiempo un polo es negativo y el otro positivo, mientras que en el instante siguiente las polaridades se invierten tantas veces como ciclos o Hertz por segundo posea esa corriente. Para colorear el acero inoxidable empleando ácido sulfúrico se requieren condiciones de potencial controlado, en condiciones industriales



es más fácil controlar la intensidad de corriente.

Las muestras son previamente desengrasadas durante 10 minutos en etanol, seguidamente son electroreducidas durante 20 minutos en una disolución acuosa de 1M HNO₃. Las muestras de acero inoxidable pretratadas son sumergidas en una disolución acuosa de ácido sulfúrico 5 M e inmediatamente sometidas a corriente alterna (triangular).

Se han realizado ensayos de coloración a diferentes temperaturas, diferentes tiempos y diferente intensidad de corriente.

Después del proceso las muestras son aclaradas con agua destilada y secadas con aire.

Como mínimo dos muestras diferentes de acero inoxidable fueron electrolizadas en las condiciones experimentales analizadas.

En las primeras pruebas con corriente alterna se dispuso de un generador de funciones Promax GF 232 con una frecuencia de 0,2 Hz a 2MHz en 7 décadas y una impedancia de salida de 50 ohms.

Debido a la limitación del aparato no se alcanzaba la intensidad mínima recomendada en la literatura [5], por lo que se trabajó con probetas de 2 cm x 1 cm, no permitiendo hacer lectura colorimétrica mediante un espectrofotómetro, pero sí una comparativa visual.

Se fijaron las condiciones máximas de intensidad que permite el aparato aplicando corriente triangular $i_{\text{máx}}$: 0,18 A/dm² y i_{min} : -0,16 A/dm², frecuencia mínima 2Hz y temperatura constante de 60°C y se varió el tiempo de trabajo (Figura 3).



Figura 3. Generador de funciones Promax GF232



Posteriormente, se acopló una fuente bipolar, que actuaba como amplificador, al generador de funciones para conseguir la intensidad mínima necesaria para el proceso (Figura 4):

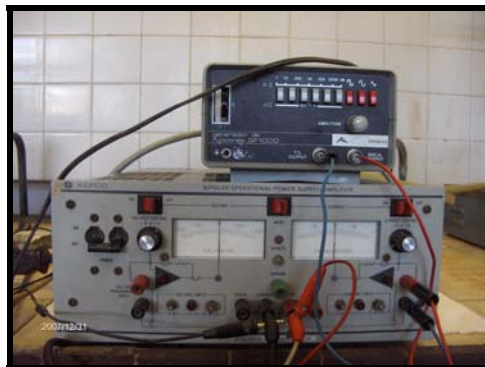


Figura 4. Generador de funciones GF 1000 y amplificador Kepco BOP 100-1M.

Las probetas empleadas son de 4 cm de ancho x 4,5 cm de longitud sumergida en la disolución. La distancia entre los dos electrodos es de 2 cm.

Densidad de corriente i_{\min} : $-0,27 \text{ A/dm}^2$ y i_{\max} : $0,46 \text{ A/dm}^2$ con periodos de 2 segundos a diferentes tiempos (15/30/45/60 minutos) fijando la temperatura.

Las temperaturas estudiadas fueron 60°C , 70°C y 80°C .

Se determinó este rango de temperaturas porque temperaturas inferiores a 40°C dan lugar a una escasa reactividad y provocan que el tiempo necesario para colorear sea mayor. En cambio, con temperaturas superiores a 100°C aumenta el riesgo de que aparezcan sombras y se produce una apreciable evaporación de la disolución.



Se observa la señal aplicada mediante un osciloscopio que se muestra en la figura 5:

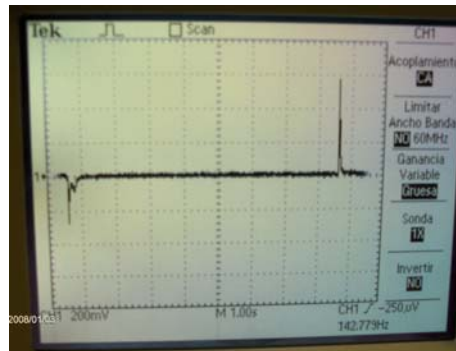


Figura 5. Osciloscopio Tektroni TDS 1002

La figura 5 corresponde la señal obtenida en un ensayo realizado mediante corriente alterna triangular empleando el generador de funciones GF1000 acoplado al amplificador Kepco.



4. RESULTADOS

4.1 Medida del color

La percepción del color es una impresión sensorial. Con ayuda de la colorimetría, es posible interpretar las medidas físicas de modo que pueden sacarse conclusiones sobre la percepción de los colores. En forma de luz o de color se percibe la radiación de longitud de onda variable entre 400 y 700 nanómetros (nm) aproximadamente que inciden en la retina del ojo humano [2].

Cuando buscamos estandarizar las fuentes de luz que existen en la naturaleza, se introduce el concepto de iluminante. Una fuente de luz existe físicamente, es real y puede ser descrita en términos de su energía relativa (cantidad de luz) emitida a cada longitud de onda. Un iluminante es una luz definida por una distribución de energía, que puede ser o no físicamente realizable. El iluminante patrón utilizado en este caso es:

D65: luz solar promedio de observaciones efectuadas a mediodía en diferentes partes del mundo.

Para caracterizar un color interesa la dispersión que provoca la reflectancia que vuelve al ojo del observador. Si el objeto aparece como rojo, quiere decir que las longitudes de onda correspondientes al rojo no son absorbidas, y vuelven al ojo del observador. Si no se absorbe nada y todo se refleja difusamente, el objeto aparece como blanco.

Hay otros elementos en el objeto que también influyen en la percepción del color, tales como el brillo y la textura. No es lo mismo ver un color aplicado sobre una pared que sobre una carta de colores.

La CIE (Comisión Internacional de Iluminación) en el marco de sus esfuerzos por patronizar el observador definió en 1931 el observador estándar de 2°. Para obtener una mejor correlación con la percepción visual cuando se observaran muestras de mayor tamaño, en el año 1964 la CIE recomendó el uso de un observador ligeramente diferente, llamado observador de 10 grados. Este ángulo de visión equivale a mirar una muestra de aproximadamente 8 cm de diámetro a una distancia de 45 cm del ojo, mientras que el de 2° equivalía a mirar muestras de no más de 1 cm de diámetro a la misma distancia.



Un color se puede representar matemáticamente en el espacio tridimensional por sus tres coordenadas. Existen numerosas expresiones algebraicas para definir un color, pero la nomenclatura CIELab es la más utilizada comercialmente (Figura 6).

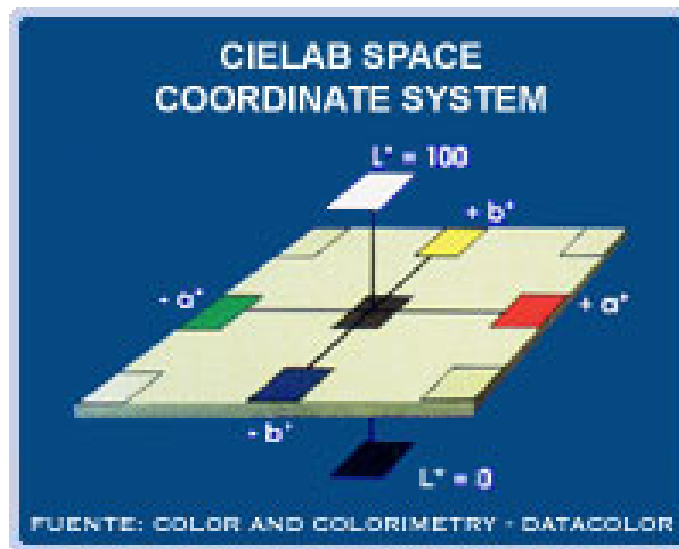


Figura 6. Espacio CIELab

El espacio de color CIELAB es un sistema coordinado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* magnitudes adimensionales que se definen de las siguientes ecuaciones (1):

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 0.1379 \right) \\ a^* &= 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \\ b^* &= 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

La coordenada L^* recibe el nombre de “Claridad” y puede tomar valores entre 0 y 100. Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a la “Claridad”. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la “Claridad”, hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente la coordenada b^* define la



desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$, hacia el azul si $b^* < 0$

En el caso del brillo, el brillómetro mide la reflexión especular, para este fin se mide la intensidad de luz reflejada dentro de un pequeño margen del ángulo de reflexión.



Figura 7. Medición de la reflexión especular

Los resultados de medición del brillómetro se refieren a la cantidad de luz reflejada en un patrón de calibración de vidrio negro con un índice de refracción definido. Para este patrón se fija el valor de medición en 100 unidades de brillo (calibración).

Todos los procesos mencionados producen el crecimiento de una película uniforme de óxido en la superficie del acero inoxidable. Los diferentes espesores de la película dan lugar a los diferentes colores debido a la interferencia de la luz reflejada en la interficie película de óxido/aire y acero/película de óxido. Como se ha comentado anteriormente, las películas de óxido con diferente espesor pueden crecer en la superficie del acero inoxidable por oxidación térmica a una temperatura específica, oxidación química u oxidación electroquímica.

Todas las lecturas de color y brillo son realizadas con el colorímetro Spectro Guide Byk-Gardner 45/0. Los valores reportados (L^* , a^* , b^* y Brillo) corresponden con la media de cinco puntos.



4.1.1 Coloración térmica

Se realiza la lectura colorimétrica (coordenadas CIELab) y de brillo de cada probeta coloreada, dependiendo del tiempo y la temperatura.

A temperatura constante de 400°C y diferente tiempo de exposición:

400 °C				
Tiempo (h)	L*	a*	b*	Brillo (% a 60°)
4	38,50	7,07	12,63	> 100
5	18,25	4,24	14,08	> 100
6	11,32	7,67	11,81	> 100
7	43,75	3,44	17,27	> 100

Tabla 3. Datos colorimétricos a diferentes tiempos a 400 °C

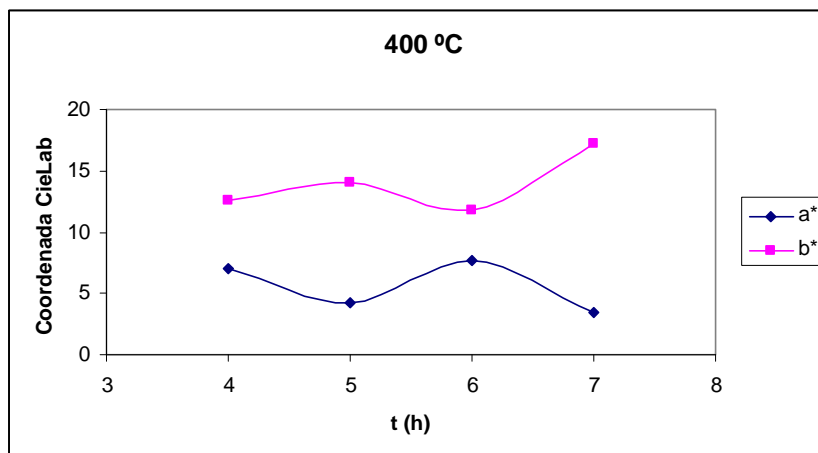


Figura 8. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a 400°C

A 400° C visualmente predomina el color amarillo. Se percibe un tono dorado-rojizo intenso.

En todos los casos, las probetas se encuentran en la zona del espacio CIELab del rojo y del amarillo, sin cambios muy significativos por exposición a diferentes tiempos (4/5/6/7 horas).



A temperatura constante de 500°C y diferente tiempo de exposición:

500 °C				
Tiempo (h)	L*	a*	b*	Brillo (% a 60°)
4	31,69	6,23	5,24	89,6
5	32,46	6,92	6,47	83,3
6	32,93	7,49	7,24	70
7	34,54	7,7	8,12	70

Tabla 4. Datos colorimétricos a diferentes tiempos a 500 °C

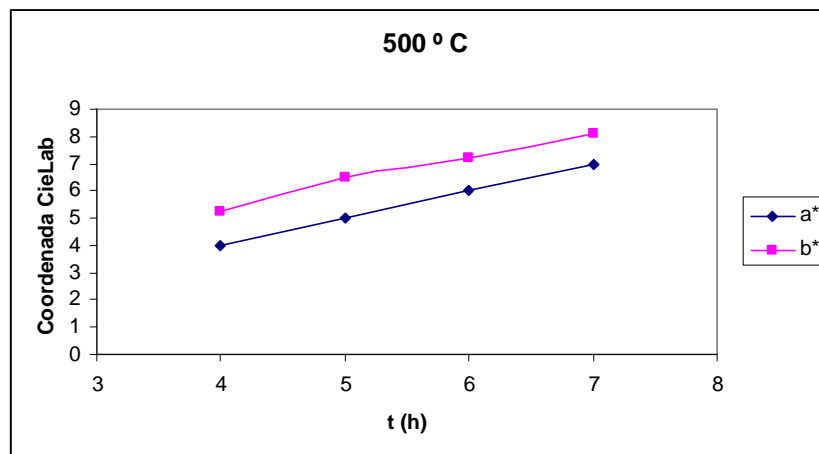


Figura 9. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a 500°C.



Figura 10. Probeta coloreada por oxidación térmica 5 horas a 500°C

Se observan los tonos rojizos, manteniéndose las tendencias hacia el rojo y el amarillo.



A temperatura constante de 600°C y diferente tiempo de exposición:

600 °C				
Tiempo (h)	L*	a*	b*	Brillo (% a 60°)
4	45,27	-0,61	-2,57	17,5
5	44,79	-0,88	-2,74	21,4
6	41,98	-1,25	-3,55	22,2
7	39,49	-2,30	-5,22	16,5

Tabla 5. Datos colorimétricos a diferentes tiempos a 600 °C

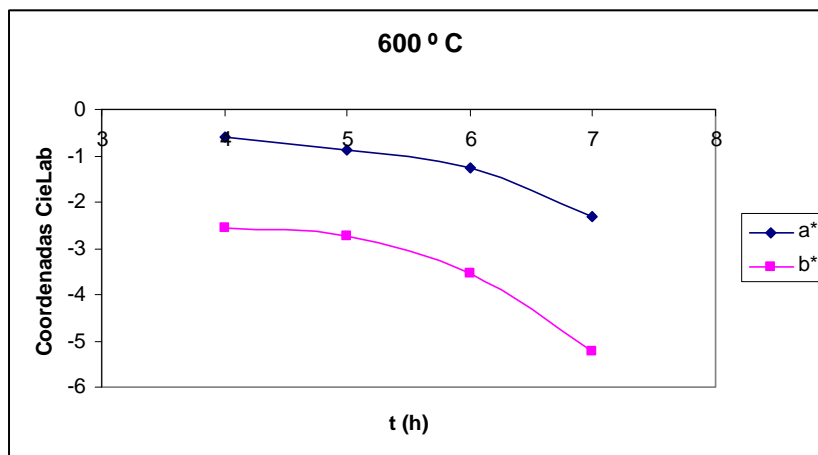


Figura 11. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a 600°C.

A 600°C se observa el efecto contrario que a 500°C, la tendencia es hacia verde y azul, esta tendencia se mantiene en el tiempo, pero aumenta el valor hacia el verde y el azul a medida que se incrementa el tiempo de exposición.





Figura 12. Probeta coloreada por oxidación térmica 7h a 600°C

Existe una influencia directa de la temperatura en el resultado final del color, ya que vemos que con las variaciones de tiempo a una temperatura fija no hay cambios en la tendencia del color, únicamente se observa una mayor intensidad dentro de la misma tendencia.



A tiempo constante de 4 horas y diferentes temperaturas:

4 horas				
Temperatura	L^*	a^*	b^*	B (% a 60 °)
400	38,50	7,07	12,63	> 100
500	31,69	6,23	5,24	89,6
600	45,27	-0,61	-2,57	17,5
700	40,51	-1,58	-3,49	16,2

Tabla 6. Datos colorimétricos a diferentes temperaturas a $t=4h$

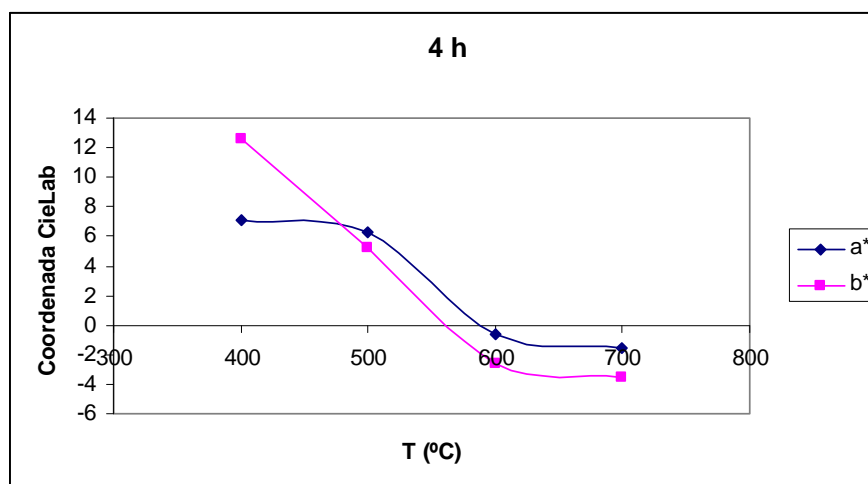


Figura 13. Representación de las coordenadas a y b en función de la temperatura a $t = 4h$.

Si fijamos el tiempo (4h), observamos que a medida que aumenta la temperatura existe una variación en el espacio CIE Lab de la tendencia del rojo hacia el verde y de la tendencia del amarillo hacia el azul.



A tiempo constante de 5 horas y diferentes temperaturas:

5 horas				
Temperatura	L^*	a^*	b^*	B (% a 60 °)
400	37,47	7,16	11,24	> 100
500	32,29	5,19	4,94	75,3
600	44,79	-0,88	-2,74	21,4
700	41,21	-1,36	-3,9	19,6

Tabla 7. Datos colorimétricos a diferentes temperaturas a $t=5h$

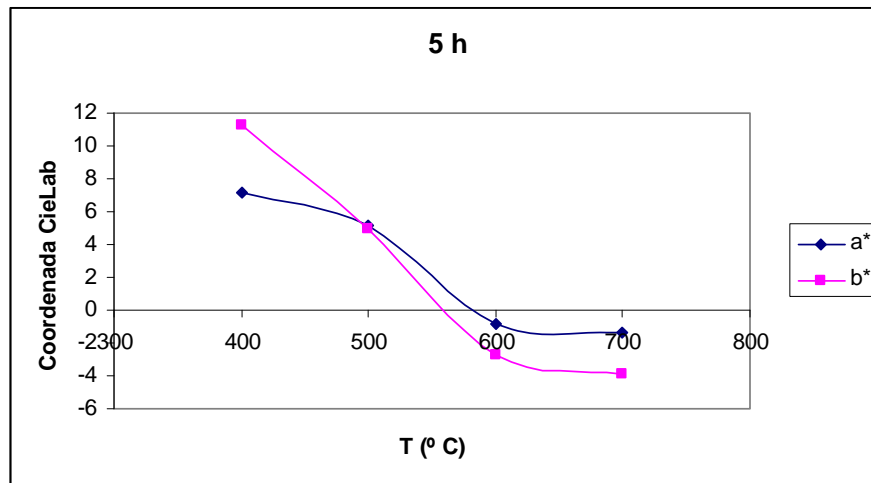


Figura 14. Representación de las coordenadas a y b en función de la temperatura a $t = 5h$.

La tendencia del color con el tiempo de ensayo constante de 5 horas se corresponde con la tendencia anterior del tiempo constante de 4 horas. A temperaturas de 400°C observamos una tendencia hacia el rojo y el amarillo y a medida que aumenta la temperatura hasta 700°C se aprecia un cambio hacia el verde y el azul respectivamente.



A tiempo constante de 6 horas y diferentes temperaturas:

6 horas				
Temperatura	L^*	a^*	b^*	B (% a 60 °)
400	11,32	7,67	11,81	93,8
500	32,93	7,49	7,24	70
600	41,98	-1,25	-3,55	22,2
700	45,18	-11,03	-1,71	11,2

Tabla 8. Datos colorimétricos a diferentes temperaturas a $t=6h$

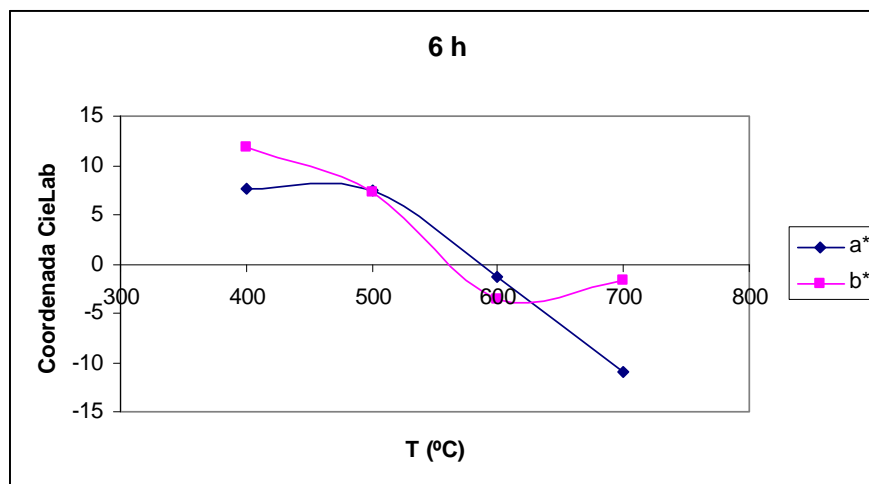


Figura 15. Representación de las coordenadas a y b en función de la temperatura a $t = 6h$.

La tendencia del color fijando el tiempo, se repite en todos los casos. Inicialmente se observa una tendencia hacia el rojo y el amarillo y a medida que aumenta la temperatura se ve que la tendencia cambia hacia el verde y el azul respectivamente.

Se observa una influencia mayor con la temperatura elegida que con el tiempo de exposición. Ya que según la temperatura escogida el color varía significativamente, pero variando el tiempo para una misma temperatura se observa una misma tendencia.



4.1.2 Coloración química

Se observa una coloración negra después de 5 minutos en la disolución, que podría responder a la magnetita (FeO), ya que se forma un compuesto magnético. Si aumentamos el tiempo de exposición, la tonalidad negra es aún más intensa hasta llegar a 15 minutos de ensayo.



Figura 16. Probeta coloreada por coloración química.



4.1.3 Coloración electroquímica

Corriente continua a 70°C:

t (mín)	L^*	a^*	b^*	B (% a 60 °)
20	45,37	0,06	9,78	15,8
30	46,34	4,6	14,04	43,5
40	40,27	7,4	13,58	35,8

Tabla 9. Datos colorimétricos a diferentes tiempos a 70°C

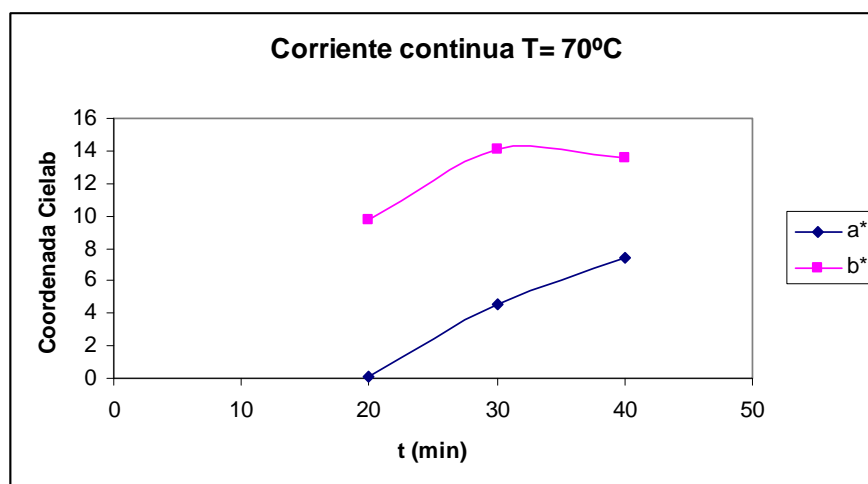


Figura 17. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a 70°C.



Figura 18. Probeta coloreada mediante electrolisis por corriente continua a 70°C durante 30 minutos.

A medida que aumenta el tiempo de ensayo, para una temperatura constante (70°C) se observa un aumento de tonalidad roja y amarilla.



Corriente alterna:**Resultados con generador de funciones Promax GF232:**

Tras 10 mín: (Tonalidad marrón).



Figura 19. Coloración por corriente alterna tras 10 min.

Tras 20 mín: (Tonalidad azulada)



Figura 20. Coloración por corriente alterna tras 20 min.

Tras 30 mín: (Tonalidad rojiza)



Figura 21. Coloración por corriente alterna tras 30 min.



Resultados con generador de funciones GF 1000 y amplificador Kepco:





Condiciones	Valoración visual	Valoración colorimétrica	Probetas
15 mín. a 60°C	Ligera tonalidad dorada	$L^* = 63,83$ $a^* = 0,42$ $b^* = 5,02$ Brillo (%) a 60° = 30	 Figura 22
30 mín. a 60°C	Tonalidad dorada intensa	$L^* = 57,99$ $a^* = 0,61$ $b^* = 6,75$ Brillo (%) a 60° = 37,1	 Figura 23
45 mín. a 60°C	Tonalidad amarilla – rojiza.	$L^* = 50,14$ $a^* = 4,2$ $b^* = 13,99$ Brillo (%) a 60° = 32,7	 Figura 24
60 mín. a 60°C	Tonalidad amarilla – verdosa.	$L^* = 51,73$ $a^* = -1,26$ $b^* = 8,59$ Brillo (%) a 60° = 23	 Figura 25

Tabla 10. Resultados de corriente alterna a 60°C



T = 60 °C

	L*	a*	b*	B (%)
15'	63,83	0,42	5,02	30
30'	57,99	0,61	6,75	37,1
45'	50,14	4,2	13,99	32,7
60'	51,73	-1,26	8,59	23

Tabla 11. Tabla resumen de los datos colorimétricos por corriente alterna a 60°C

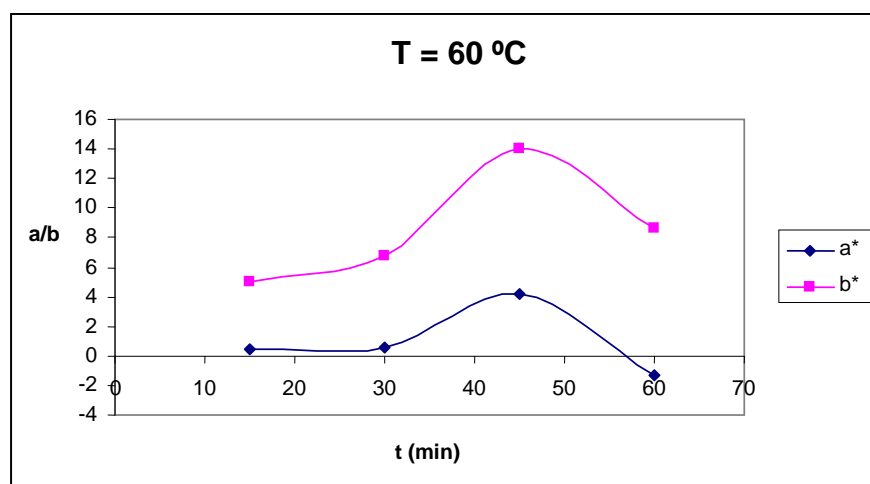


Figura 26. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a T = 60°C

En ambos casos las coordenadas a^* y b^* producen curvas paralelas, en 15 minutos y 30 minutos no se observa una variación significativa de color, sin embargo a 30 minutos es más intenso. A 45 minutos, se observa un incremento de tono en rojo y amarillo, pero manteniendo la misma tendencia dentro del espectro de color. Se produce un cambio brusco de tendencia a 60 minutos, pero puede ser debido a pequeñas fluctuaciones de temperatura, ya que a cuanto mayor es el tiempo de ensayo más difícil es controlar con precisión la temperatura.







Condiciones	Valoración visual	Valoración colorimétrica	Probetas
15 mín a 70°C	Tonalidad amarilla-rojiza	$L^* = 52,79$ $a^* = 0,97$ $b^* = 9,37$ Brillo (%) a 60° = 66,3	 Figura 27
30 mín. a 70°C	Tonalidad amarilla-verdosa	$L^* = 51,88$ $a^* = -1,59$ $b^* = 13,41$ Brillo (%) a 60° = 44,3	 Figura 28
45 mín. a 70°C	Tonalidad verdosa	$L^* = 51,13$ $a^* = -2,21$ $b^* = 0,5$ Brillo (%) a 60° = 22,2	 Figura 29
60 mín. a 70°C	Tonalidad azulada.	$L^* = 48,76$ $a^* = -2,18$ $b^* = 2,5$ Brillo (%) a 60° = 47,8	 Figura 30

Tabla 12. Resultados de corriente alterna a 70°C



T = 70 °C

t (min)	L*	a*	b*	B (%)
15	52,79	0,97	9,37	66,3
30	52,98	-1,59	13,41	44,3
45	51,13	-2,21	0,5	22,2
60	48,76	-2,18	2,5	47,8

Tabla 13. Tabla resumen de los datos colorimétricos por corriente alterna a 70°C

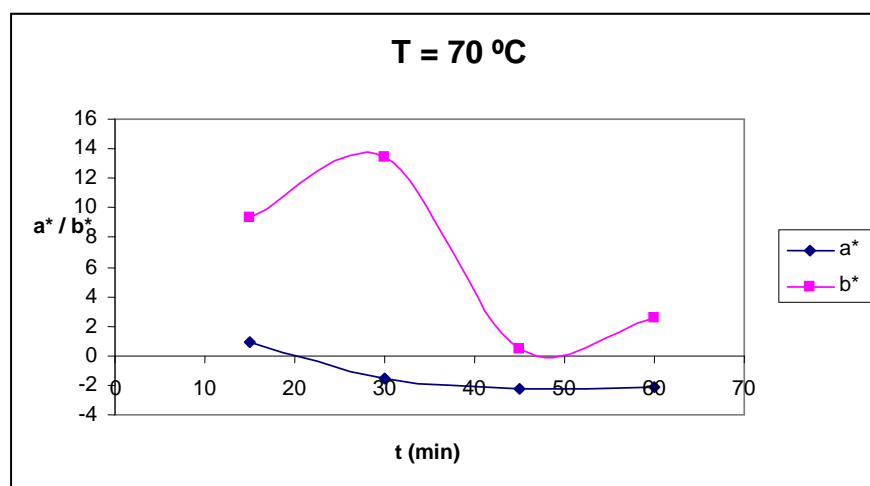


Figura 31. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a T = 70°C

En el caso de 70 °C observamos una gran independencia del tiempo con la variación de color en a*, en cambio en b* (amarillo - azul) esta variación es muy significativa, produciéndose un gran contraste entre 30 y 45 minutos, ya que pasa de una fuerte tonalidad amarilla a eliminarse prácticamente.







Condiciones	Valoración visual	Valoración colorimétrica	Probetas
15 mín a 80°C	Tonalidad dorada muy intensa	$L^* = 44,70$ $a^* = 3,89$ $b^* = 16,05$ Brillo (%) a 60° = 36,8	 Figura 32
30 mín. a 80°C	Tonalidad rojiza	$L^* = 38,13$ $a^* = 4,08$ $b^* = 8,64$ Brillo (%) a 60° = 38,7	 Figura 33
45 mín. a 80°C	Tonalidad lila	$L^* = 42,09$ $a^* = 4,09$ $b^* = 5,23$ Brillo (%) a 60° = 20,9	 Figura 34
60 mín. a 80°C	Tonalidad marrón - lila	$L^* = 48,89$ $a^* = 2,03$ $b^* = 13,06$ Brillo (%) a 60° = 49,3	 Figura 35

Tabla 14. Resultados de corriente alterna a 80°C



T = 80 °C

t (min)	L*	a*	b*	B (%)
15	44,7	3,89	16,05	36,8
30	38,13	4,08	8,64	38,7
45	42,09	4,09	5,23	20,9
60	48,89	2,03	13,06	49,3

Tabla 15. Tabla resumen de los datos colorimétricos por corriente alterna a 80°C

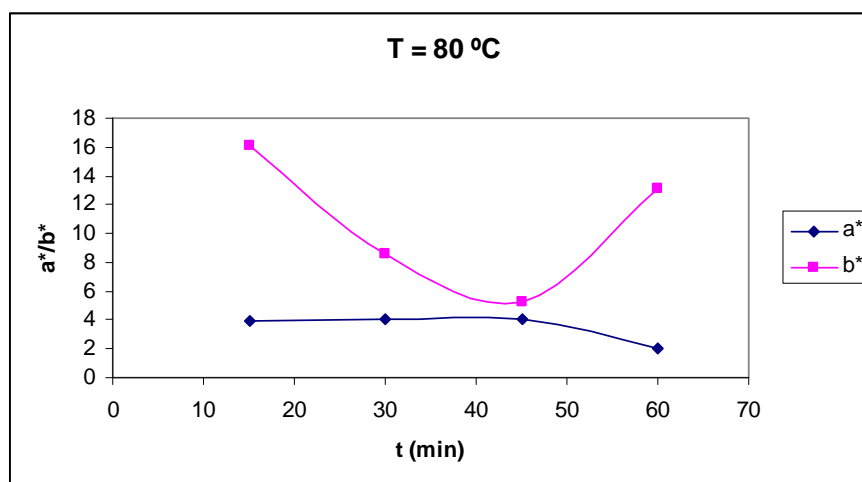


Figura 36. Representación de las coordenadas a y b en función del tiempo a T = 80°C

En el caso de 80 °C, se aprecia la misma tendencia en a^* , es decir que prácticamente la variación de color (rojo-verde) es independiente del tiempo y sí que existe una influencia en el caso de b^* (amarillo- azul), produciéndose el mismo efecto que a 70°C, a 45 minutos existe una disminución de tonalidad amarilla respecto a 30 minutos.

Al aumentar los tiempos de electrolisis (15, 30, 45, 60 mín), la capa de óxido aumenta hasta tiempos de 60 minutos y después decrece con tiempos de electrólisis mayores.



Este incremento negativo con tiempos de oxidación mayores tiene relación con el fenómeno de envejecimiento de la película de óxido.

Para las temperaturas mayores, el espesor de la película de óxido formada en el acero inoxidable decrece probablemente debido a la gran disolución de la película.



4.2 Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un rastreo de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido para producir imágenes: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado elásticamente con los átomos de la muestra. La intensidad de ambas emisiones varía entre otras, en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

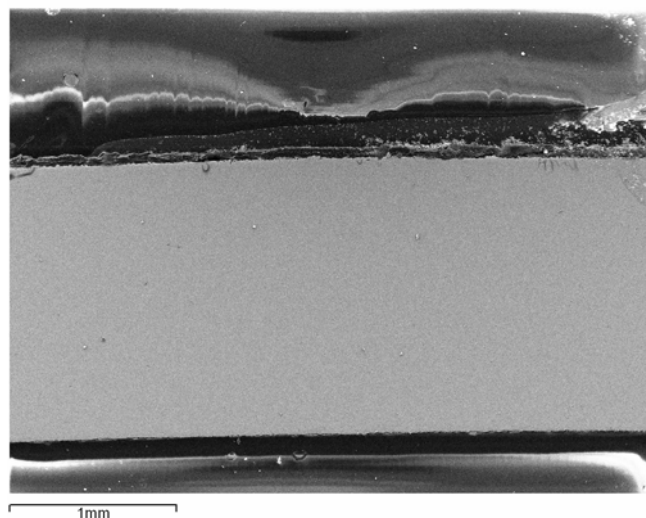


Figura 37 (a). SEM Sección transversal de una muestra



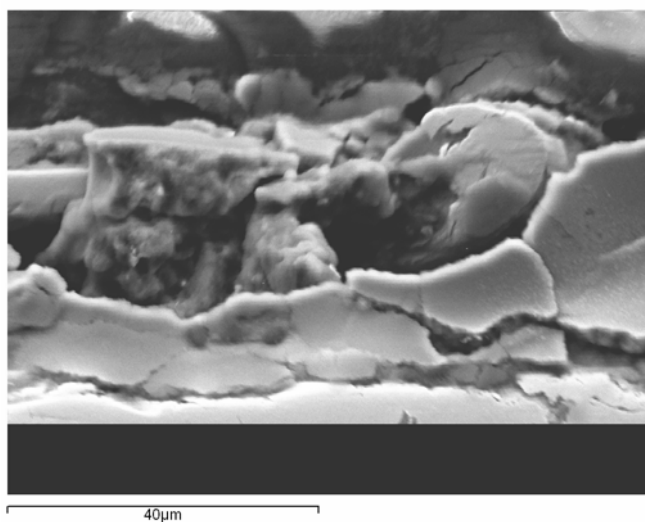


Figura 37 (b). Detalle de 37 (a)

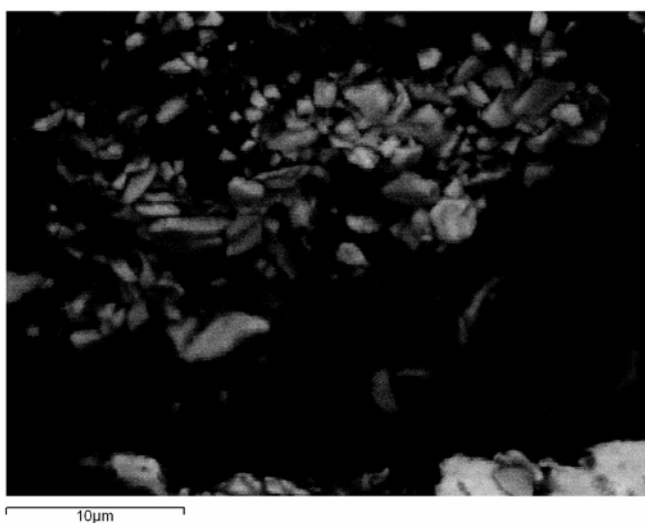


Figura 37 (c). Detalle de 37 (a) (e^- retrodifundidos)

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.



El espectro de radiación X emitido (EDS) puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de energía. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya energía es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

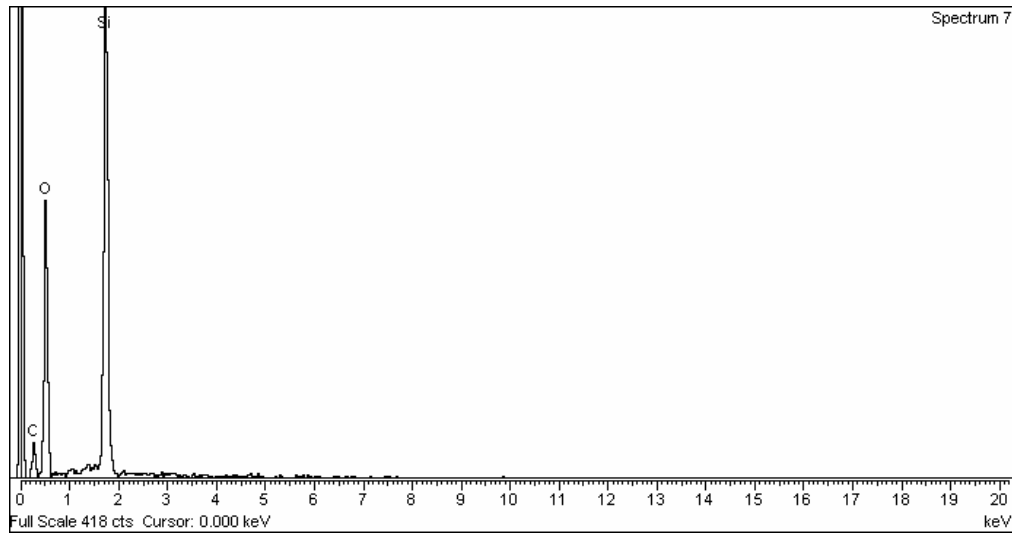


Figura 38. EDS de la sección transversal (Figura 37 (a))

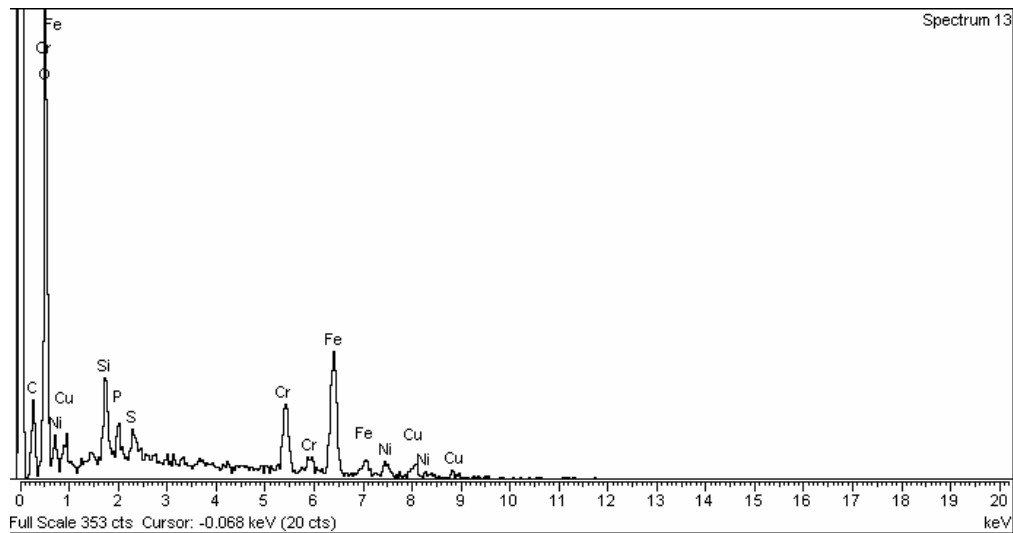


Figura 39. EDS de la sección transversal (Figura 37 (b))



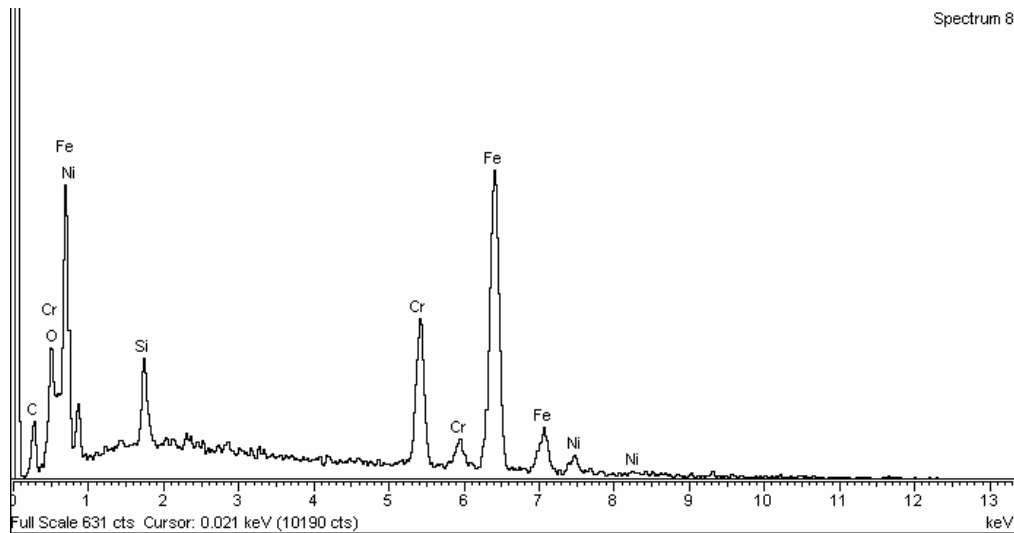


Figura 40. EDS del sustrato

Mediante microscopia electrónica de barrido empleando electrones secundarios aparentemente aparecía como una capa, pero al realizar el análisis por EDS observamos que se debe a la resina y no es posible diferenciar la película formada del sustrato.

En el caso del análisis mediante electrones retrodifundidos vemos que no se observa ningún contraste de relieve, por lo que al realizar el análisis por EDS confirmamos que estamos analizando el sustrato.

Por lo que se determina que la técnica de microscopia electrónica de barrido no es la adecuada para los espesores de película que se están obteniendo en las muestras.



4.3 Caracterización de la capa mediante Difracción de Rayos X Rasantes

La difracción por rayos X es una herramienta para investigar las capas finas y recubrimientos, mediante ángulos de incidencia muy precisos. Cuando estos ángulos son muy pequeños, esta técnica es conocida como difracción por incidencia rasante (DIR) o de ángulo rasante. Las medidas se realizan con ángulos de incidencia muy pequeños para maximizar la señal de las capas finas. Esto permite la determinación de perfiles de profundidad de las composiciones de fases de las muestras en capas, con lo que puede lograrse la determinación de perfiles de profundidad en función de la composición.

Se ha utilizado un difractómetro Siemens D-500 de geometría Bragg – Brentano $\theta/2\theta$ utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu.

Si se estudian los ángulos de difracción y las intensidades relativas se comprueba que los difractogramas representan un acero de estructura austenítica. Estos difractogramas representan el sustrato y no el recubrimiento.

Según la información publicada [12], la capa formada de óxido de cromo es de características amorfas por lo que no es detectada por una difracción de rayos X. Pero si se realiza un tratamiento térmico de calentamiento entre 573 y 973 K se puede identificar mediante esta técnica una capa cristalina de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ con una estructura trigonal tipo corindón. Si el tratamiento se realiza a partir de 1073 K aparece una nueva estructura de $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ tipo espinela cúbica. Las dos fases coexisten hasta una temperatura de 1223 K, a partir de la cual la única estructura presente es la fase $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

En las siguientes figuras se muestra como en la bibliografía [12] se ha estudiado la evolución de los difractogramas según el tratamiento y la temperatura.



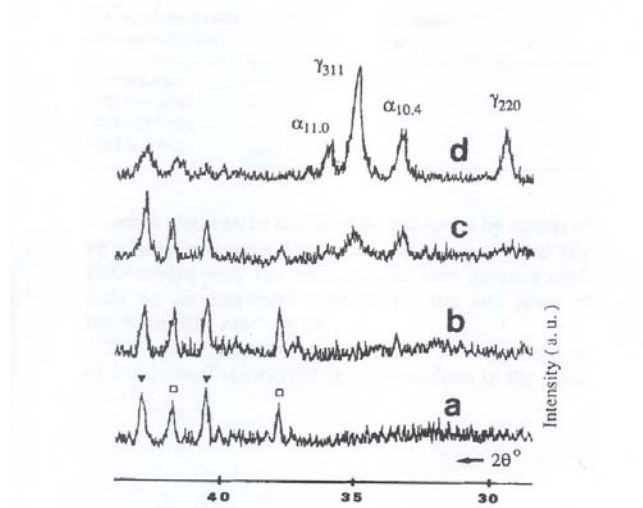


Figura 41. Difractogramas de rayos X para muestras coloreadas y tratadas térmicamente.

- a) muestra sin colorear
- b) muestra coloreada.
- c) muestra coloreada tratada a 1073 K.
- d) muestra coloreada tratada a 1223 K

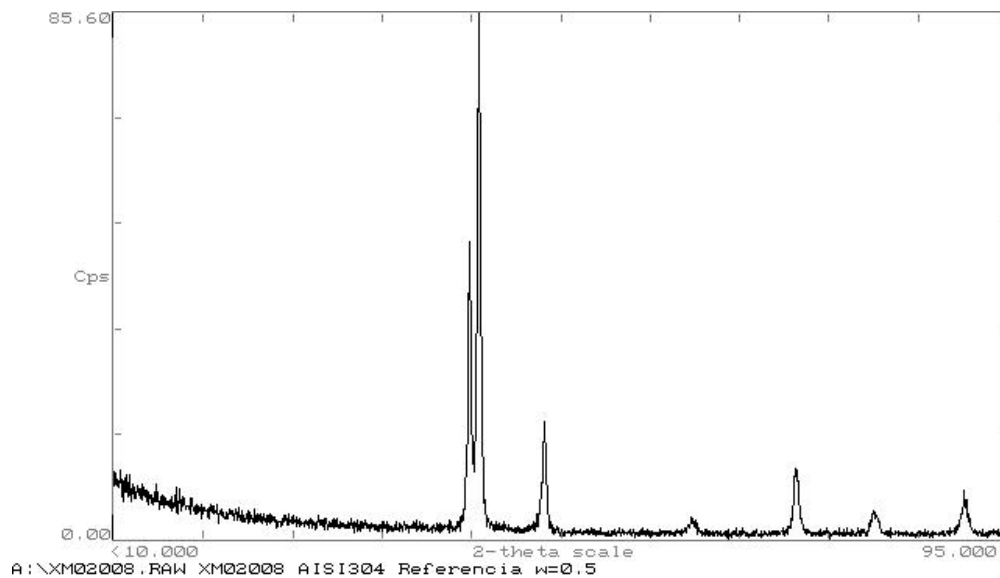


Figura 42. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable base.

En primer lugar, se ha realizado un difractograma del acero inoxidable AISI 304 no expuesto a ensayo para poder realizar una comparativa con las muestras tratadas.



A continuación se valora el difractograma obtenido de la probeta expuesta térmicamente en las mismas condiciones de medida:

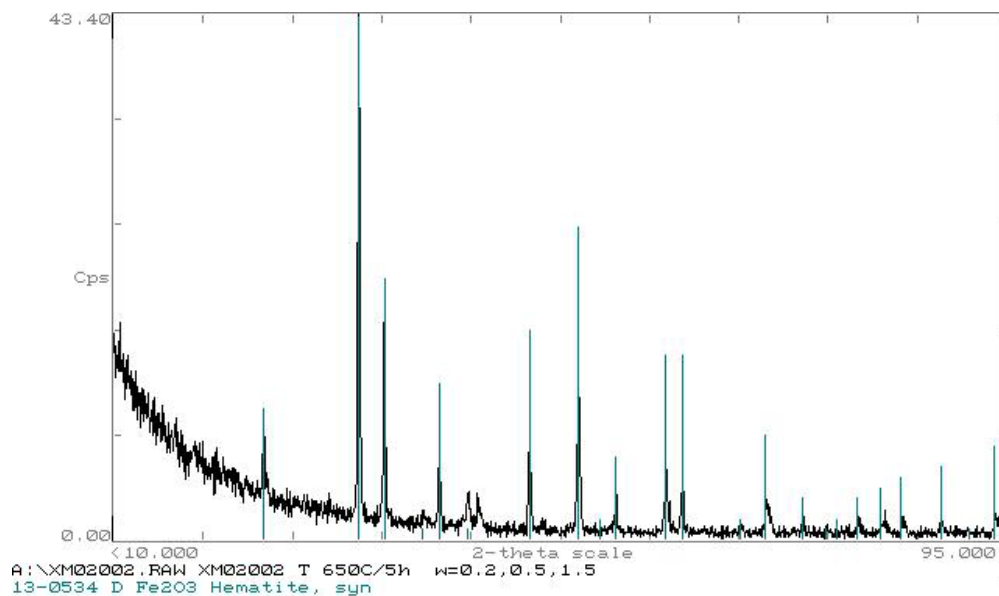


Figura 43. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable expuesto a 650 °C durante 5h.

Se detecta la formación de un compuesto que podría corresponder a hematites al comparar con la ficha de difracción JCPDS 13-0534 o JCPDS 33 – 0664 o JCPDS 6-0502, pero no se puede descartar la formación del óxido tipo espinela, ya que en el difractograma anterior (Figura 43), observamos que quedan dos picos que no han sido identificados.

En el siguiente difractograma (Figura 44), podemos ver que dicho pico podría corresponder con un óxido espinela de hierro y cromo Cr_2FeO_4 al comparar con la ficha de difracción JCPDS 2 - 1259.



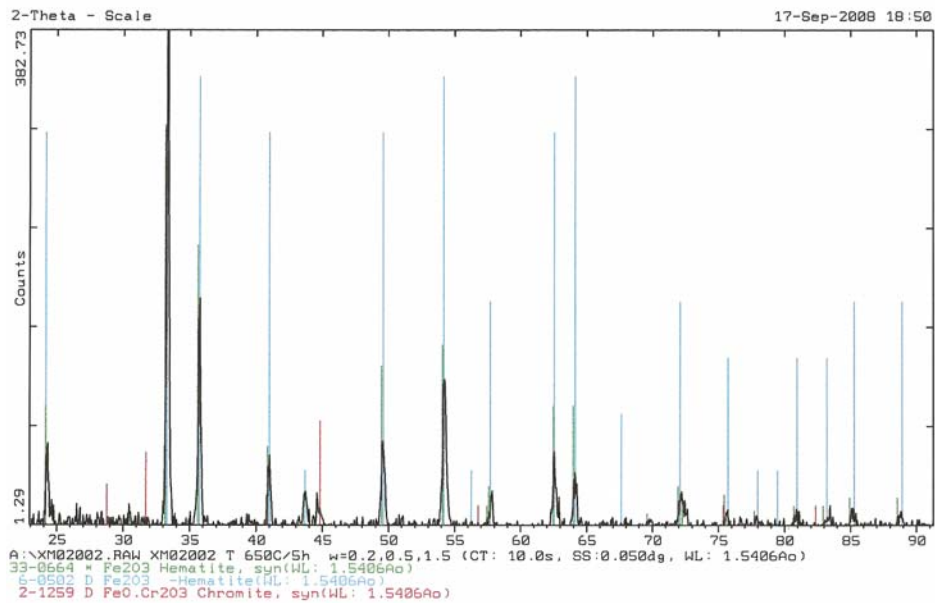


Figura 44. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable expuesto a 650 °C durante 5h.

El compuesto Fe_2O_3 corresponde a la hematites, cuya densidad es $5,27 \text{ g/cm}^3$.

A partir de la siguiente ecuación (2).

$$I = I_0 \exp^{-\mu x} \quad \text{donde } x = t/\sin w \quad (2)$$

Conociendo la longitud de onda de la radiación incidente $\text{Cu } K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ y la penetración del haz $\mu_{\text{rx}} = 0,118/\mu\text{m}$, se calcula la profundidad de la capa, que resulta ser de 400 nm.

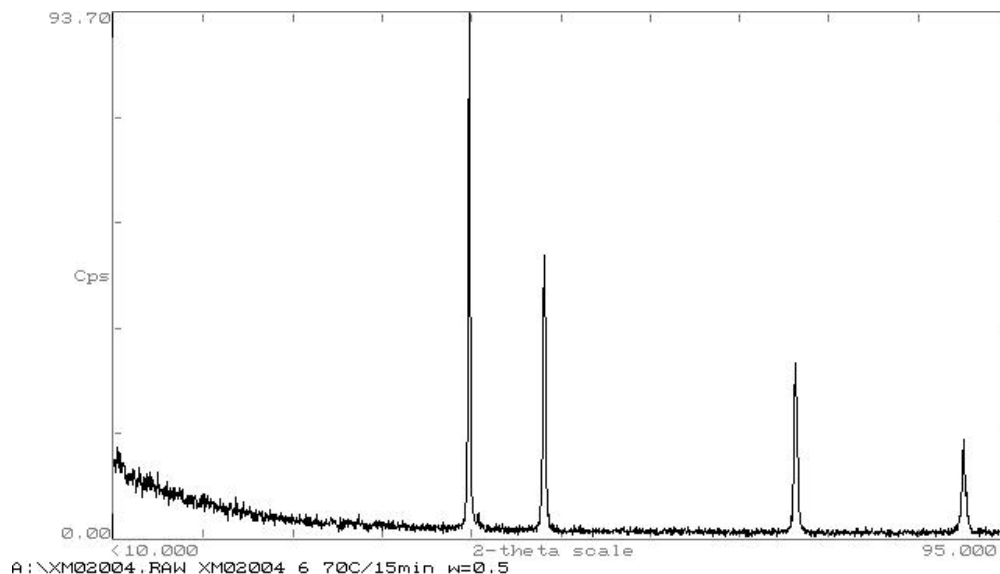


Figura 45. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable expuesto 70 °C durante 15 minutos.



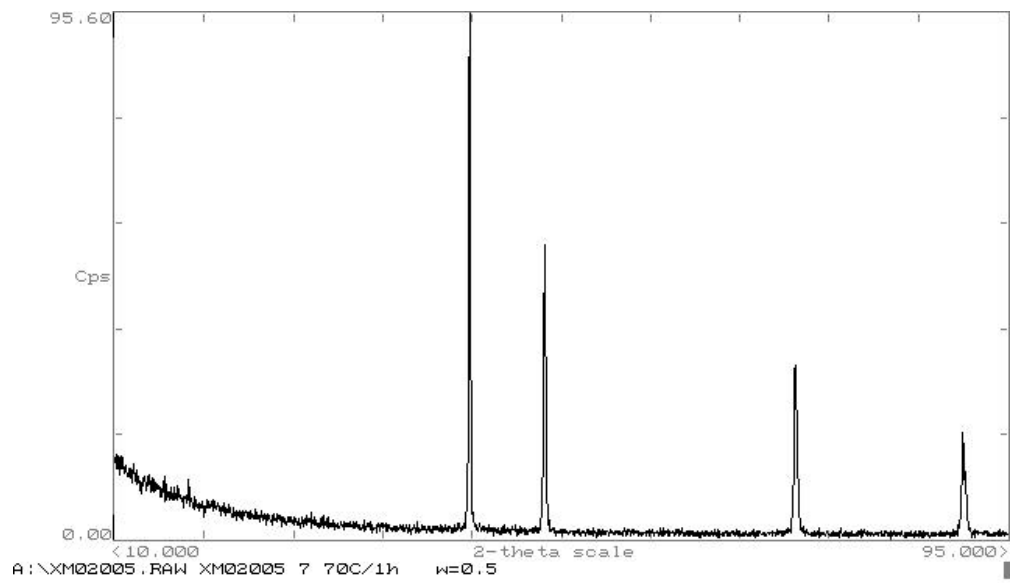


Figura 46. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable expuesto 70 °C durante 1 hora.

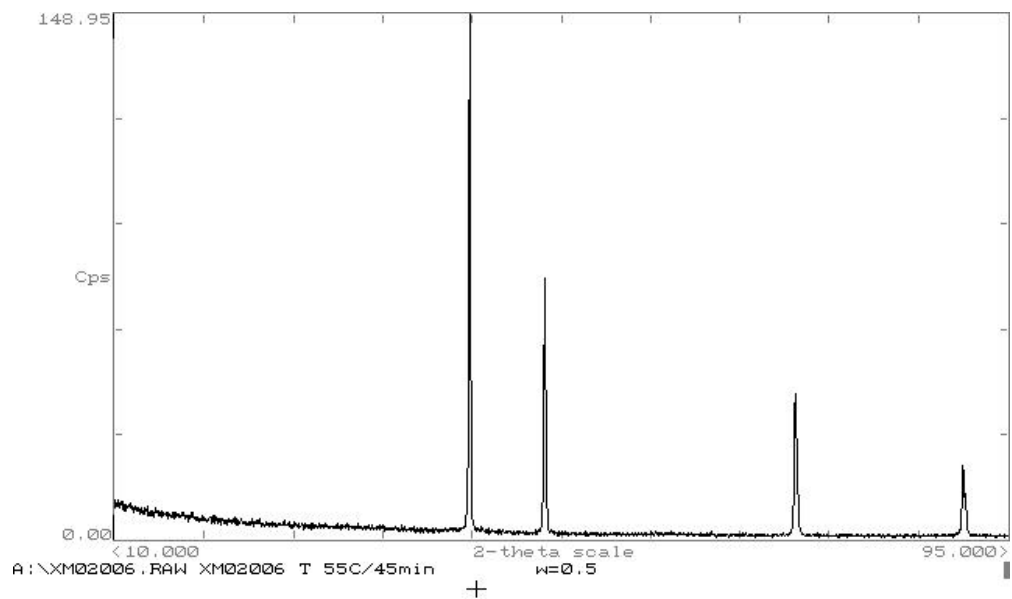


Figura 47. Difractograma de rayos X rasante del acero inoxidable expuesto a 55 °C durante 45 minutos.



En el caso de los difractogramas por corriente alterna, no se diferencia la aparición de un nuevo compuesto.

Tal como indica la bibliografía [12], se puede observar que en el caso de la coloración electroquímica sin tratamiento térmico, la estructura que se observa es la del substrato ya que la capa podría tener características amorfas. Esto coincidiría con los resultados obtenidos experimentalmente en este proyecto.



4.4 Caracterización de la capa mediante XPS:

La capa se detectó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La **espectroscopía fotoelectrónica de rayos X** es actualmente la técnica analítica de superficie más ampliamente usada. Cuando la estudiaron Siegbahn y col., se le denominó ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), pero actualmente el nombre ESCA se considera demasiado general ya que hay muchas espectroscopias electrónicas de superficie. Sin embargo, el acrónimo ESCA se usa todavía, particularmente en los laboratorios de la industria, y en publicaciones. Las razones de la gran popularidad del XPS proceden de la combinación excepcional de información composicional y química y su fácil manejo.

Principios

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura E_B , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B - e\phi \quad (3)$$

donde e es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante



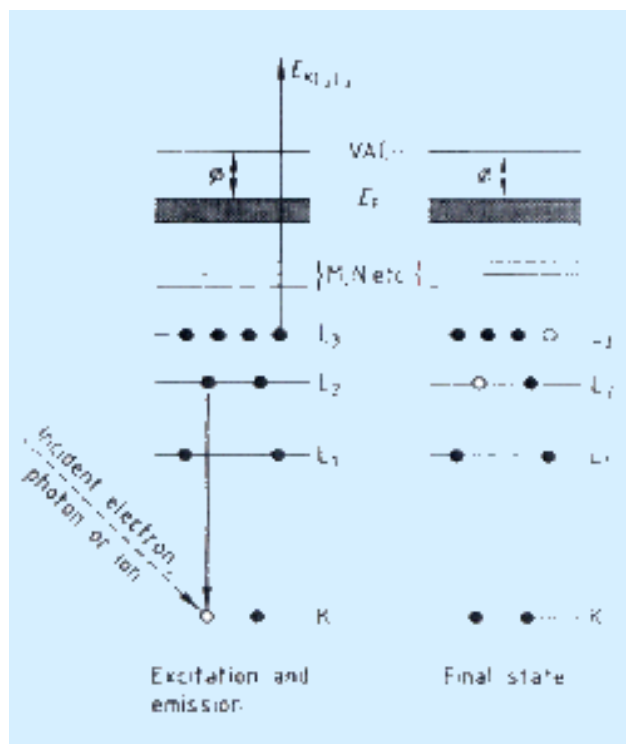


Figura 48. Diagrama de funcionamiento del XPS

Obviamente $h\nu$ debe ser mayor que E_B . El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación (3) indica que cualquier cambio en las E_B s se reflejará en las E_{Kin} , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, aportando información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja tras de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la figura 48. En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser $(h\nu - E_K)$, y este hueco se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa L2. La energía $E_K - E_{L2}$ asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o



perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es L3.

La segunda de las posibilidades se denomina proceso **Auger** en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se le denomina electrón Auger y su energía viene dada por

$$E_{KL2L3} = E_K - E_{L2} - E^*_{L3} \quad (4)$$



Figura 49. Microscopio de XPS Equipo PHI SAM-670

* L_3 está con un asterisco porque es la energía de enlace del electrón en la capa L_3 en presencia de un hueco en la capa L_2 , que no es lo mismo que E_{L3} .

La emisión de fotones de rayos X (la fluorescencia de rayos X) y la emisión de un electrón Auger son procesos que compiten entre sí, pero debido a la superficialidad de los niveles internos involucrados en los procesos XPS y Auger se favorece el proceso Auger.

Así en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles pero no son básicas para la técnica, mientras que en AES, la ecuación (4) es la base de la técnica.

Cada bombardeo iónico elimina una fina capa de material que se corresponde con un espesor de entre 5-7 nm. Los dos primeros bombardeos iónicos son considerados de superficie para la eliminación de contaminación superficial y la superficie de la muestra.

Los datos se transfieren y se representan en base a la energía de enlace para cada elemento analizado.



Análisis de la muestra: 15' a 70 °C para el cromo:

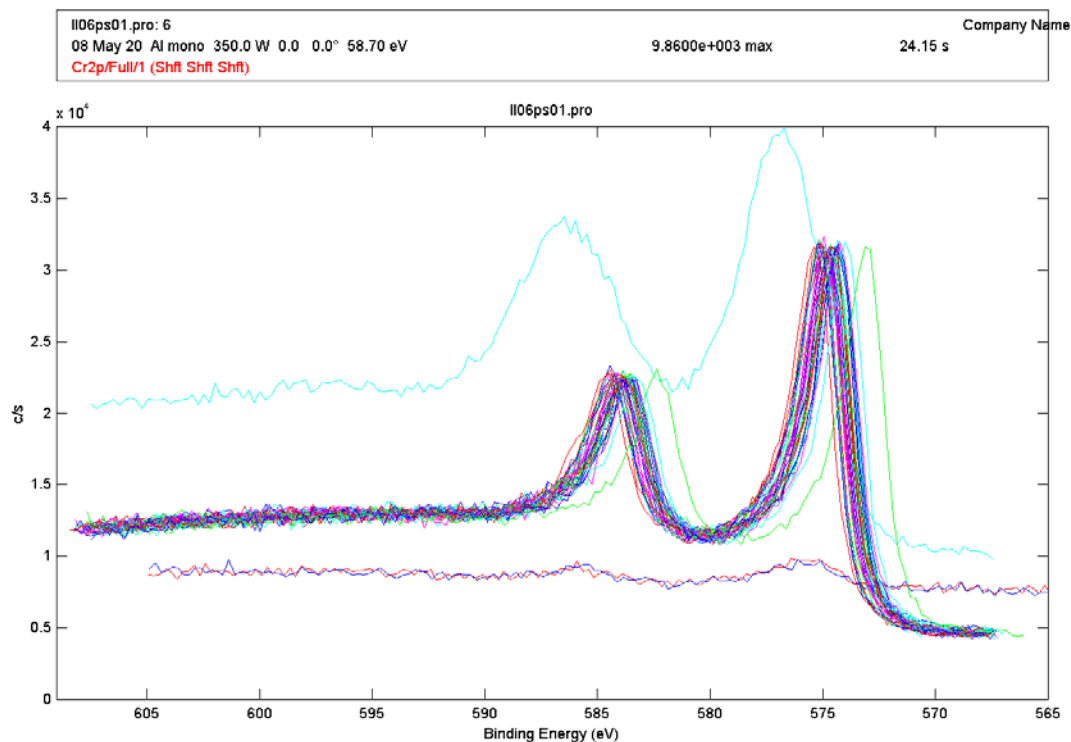


Figura 50. Bombardeos iónicos del Cr para la muestra de 15 minutos a 70°C

Análisis del primer bombardeo iónico: (Profundidad 5-7 nm).

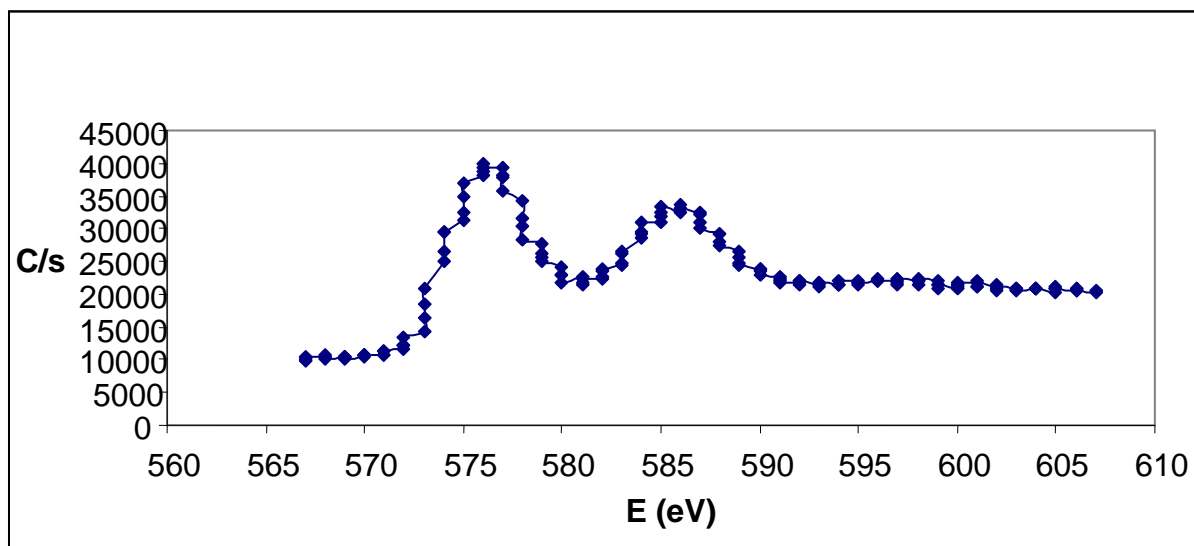


Figura 51. Bombardeo iónico n° 1 del Cr para la muestra de 15 minutos a 70°C



Corresponde con el bombardeo iónico número 22 (Profundidad 110-154 nm):

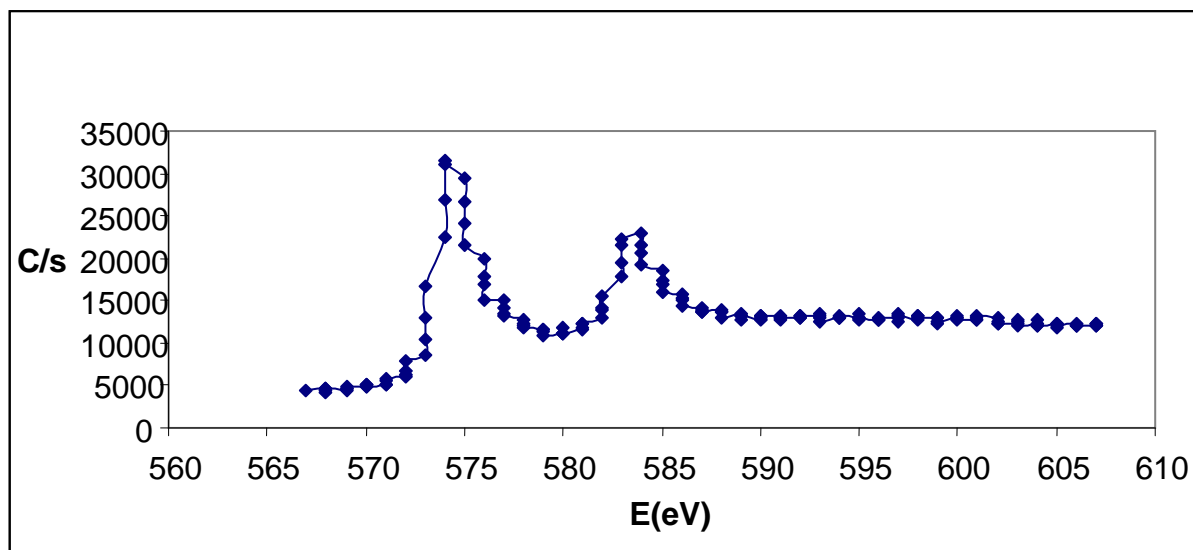


Figura 52. Bombardeo iónico n° 22 del Cr para la muestra de 15 minutos a 70°C

Corresponde con el bombardeo iónico número 30: (Profundidad 150-210 nm)

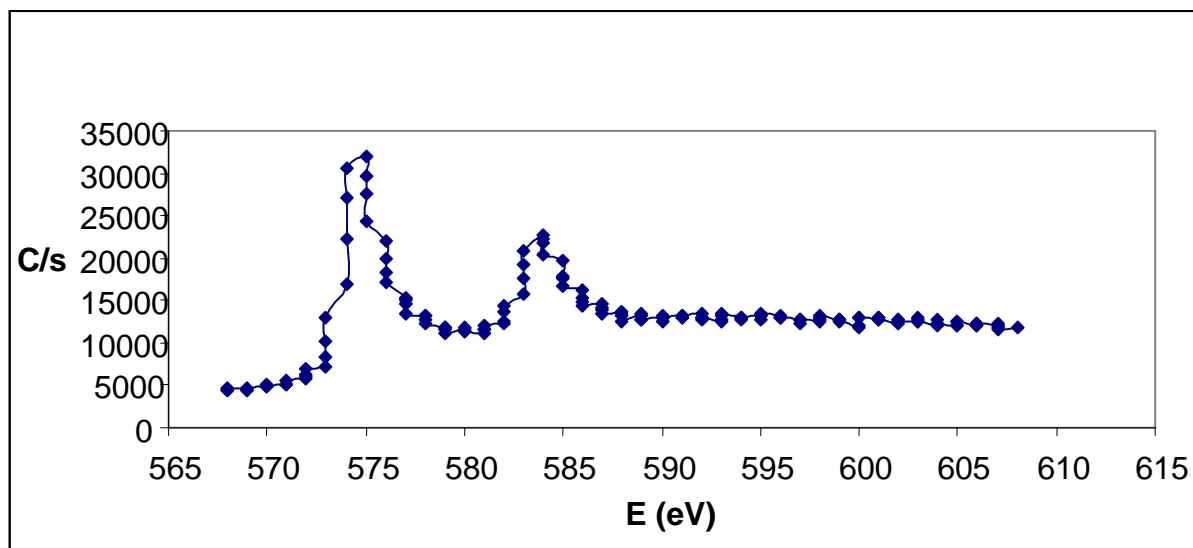


Figura 53. Bombardeo iónico n° 22 del Cr para la muestra de 15 minutos a 70°C



En el caso del cromo, observamos que en el primer bombardeo iónico se produce la banda $2p_{3/2}$ en el valor de 576 eV. Según los valores de la literatura [14] (576,1 eV) dicha banda corresponde con especies de Cr (III) procedentes de una espinela tipo FeCr_2O_4 .

A medida que aumentamos la profundidad, como se puede ver en el gráfico del bombardeo iónico nº 22, se observa un desplazamiento de la banda $2p_{3/2}$ hacia valores de 574eV que implica que los compuestos formados corresponden principalmente con Cr metálico según la literatura [14].



Análisis del oxígeno en la muestra de 15' a 70 °C:

Corresponde el primer bombardeo iónico: (5-7 nm)

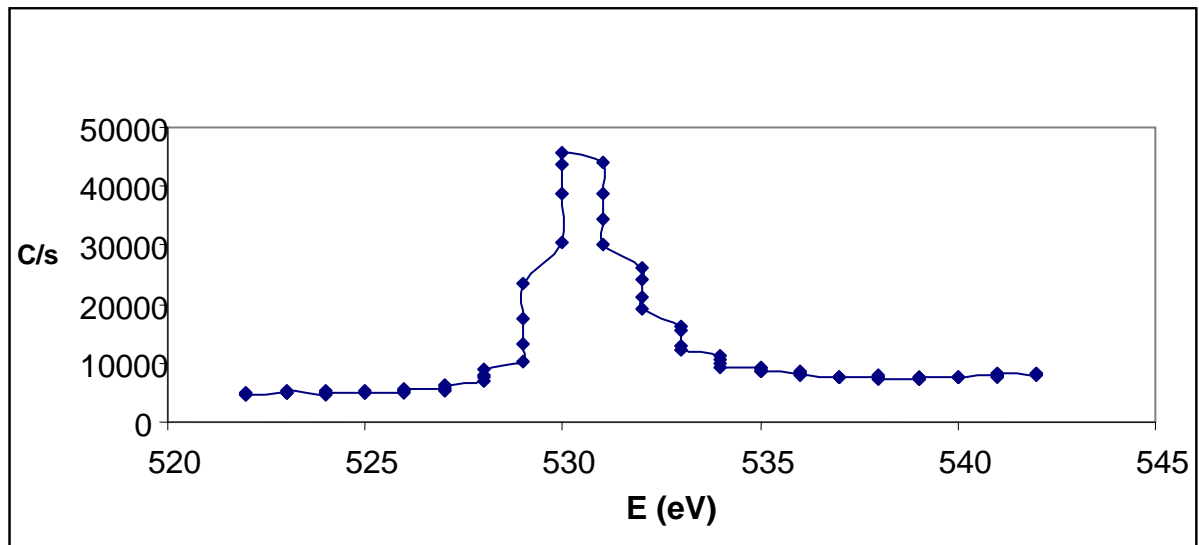


Figura 54. Bombardeo iónico n° 1 del Oxígeno para la muestra de 15 minutos a 70°C

Corresponde con el bombardeo iónico n° 16: (Profundidad 80 nm – 112 nm).

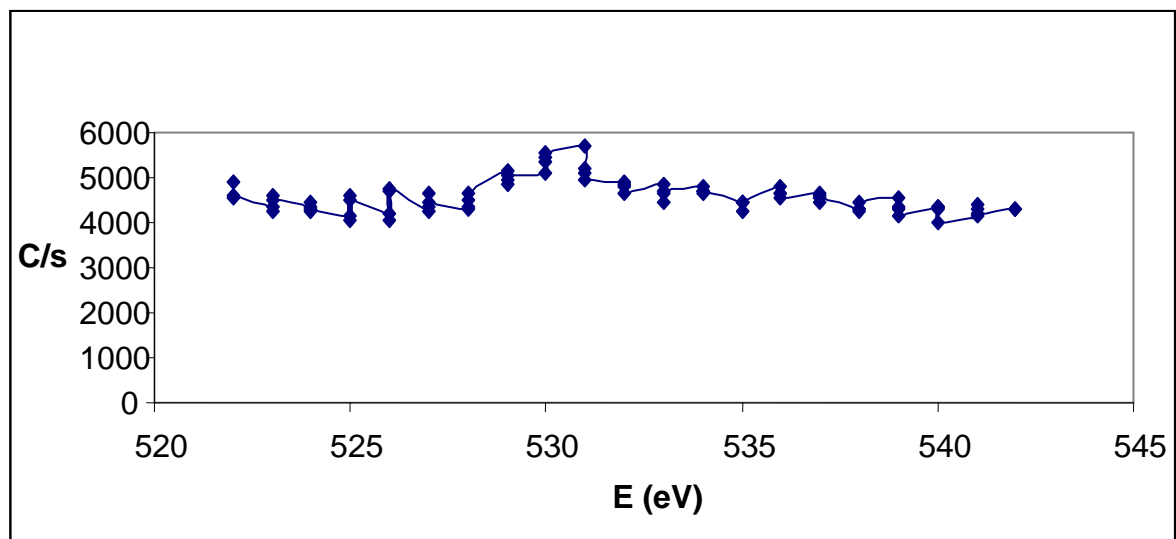


Figura 55. Bombardeo iónico n° 16 del Oxígeno para la muestra de 15 minutos a 70°C



Corresponde al bombardeo iónico número 20 (Profundidad 100 nm – 140 nm):

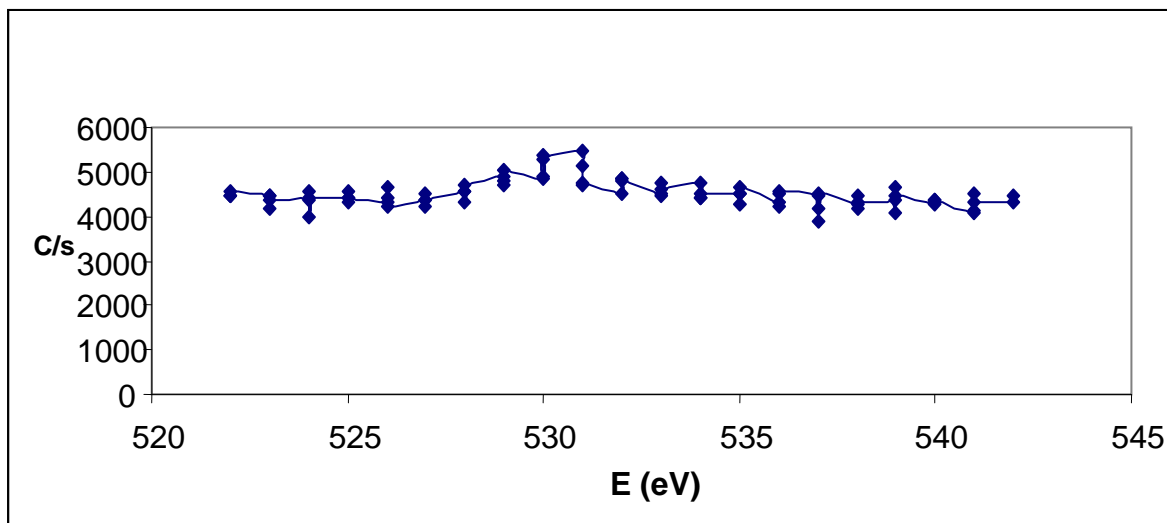


Figura 56. Bombardeo iónico n° 20 del Oxígeno para la muestra de 15 minutos a 70°C

Corresponde al bombardeo iónico número 38 (Profundidad 190 nm – 266 nm):

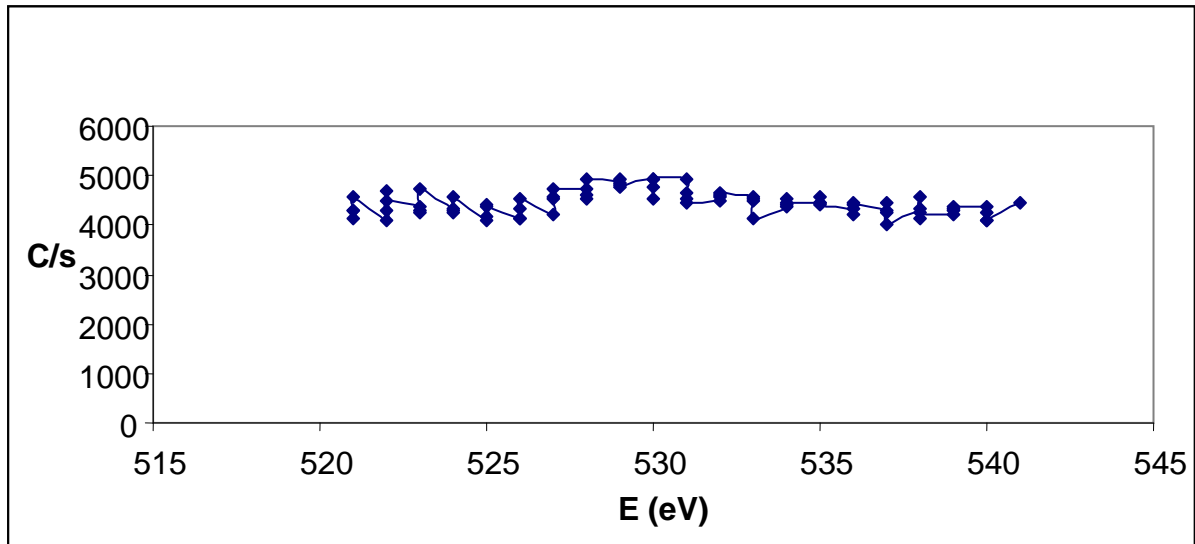


Figura 57. Bombardeo iónico n°38 del Oxígeno para la muestra de 15 minutos a 70°C

En el bombardeo iónico n° 38 no observamos la presencia de oxígeno.



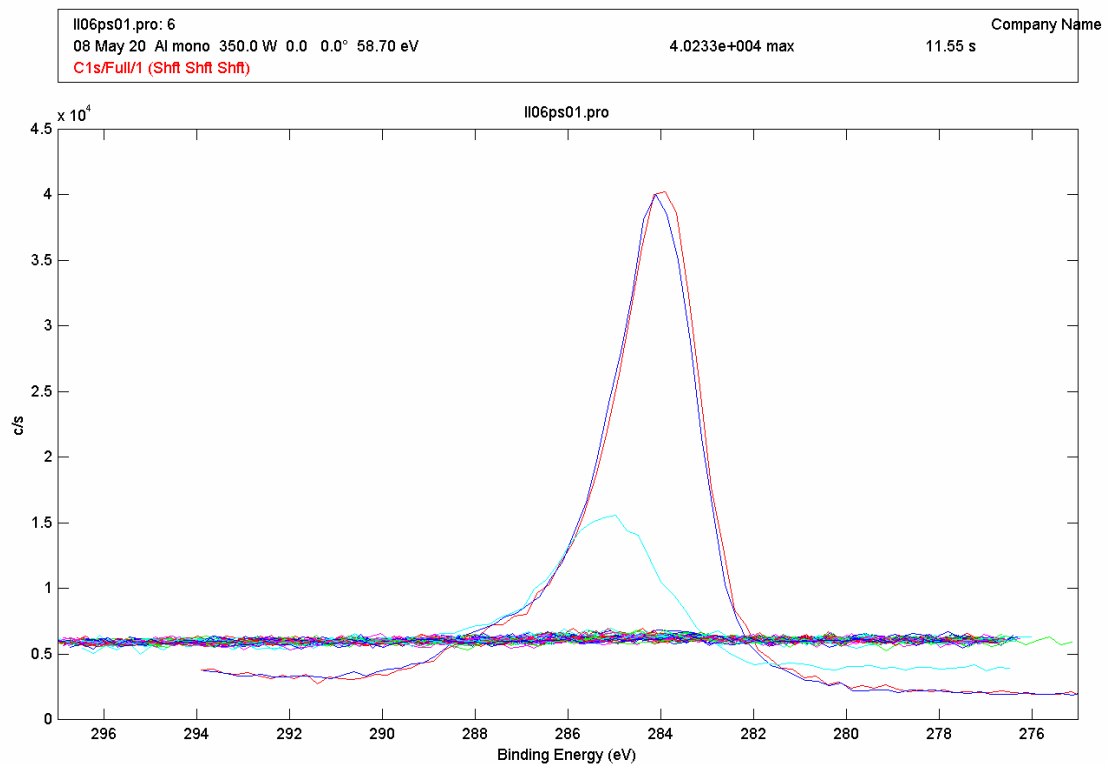
En el caso del Carbono:

Figura 58. Bombardeos iónicos del C para la muestra de 15 minutos a 70°C

Los picos corresponden con los tres primeros bombardeos iónicos (los dos primeros son considerados de contaminación superficial) y el último pico menor corresponde con el primer bombardeo iónico de análisis (5-7 nm)).



En el caso del Níquel:

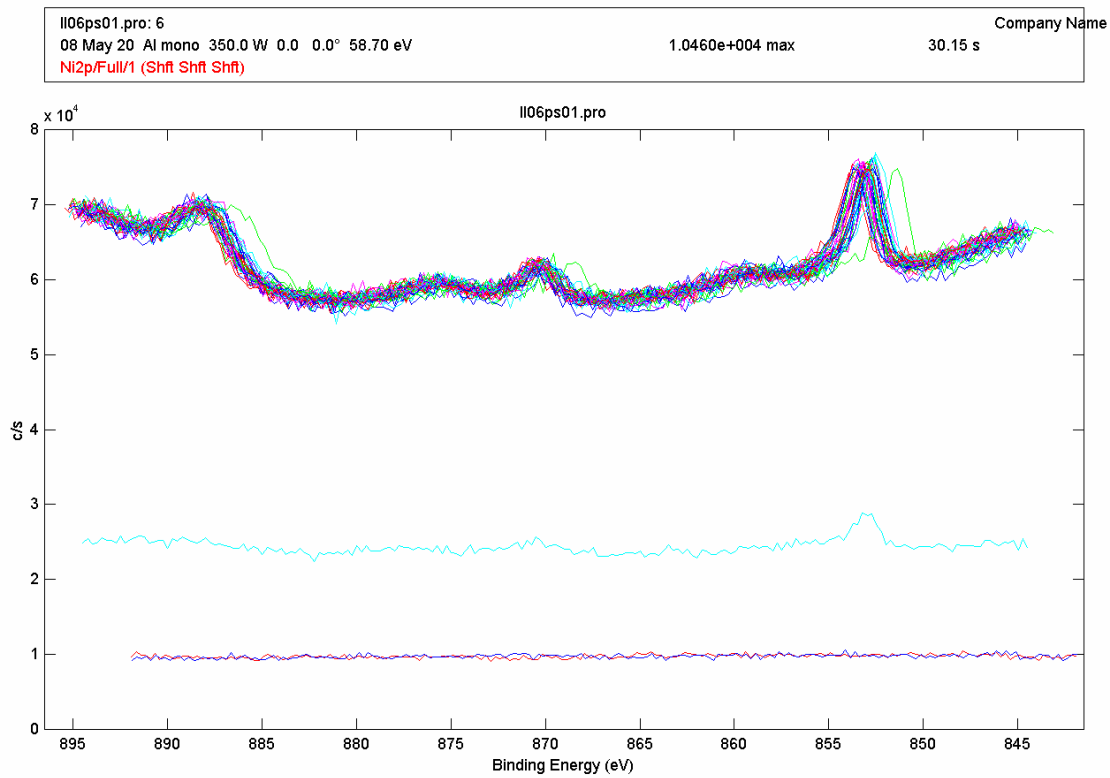


Figura 59. Bombardeos iónicos del Ni para la muestra de 15 minutos a 70°C

En el caso del níquel no se observan variaciones a través de los diferentes bombardeos iónicos.



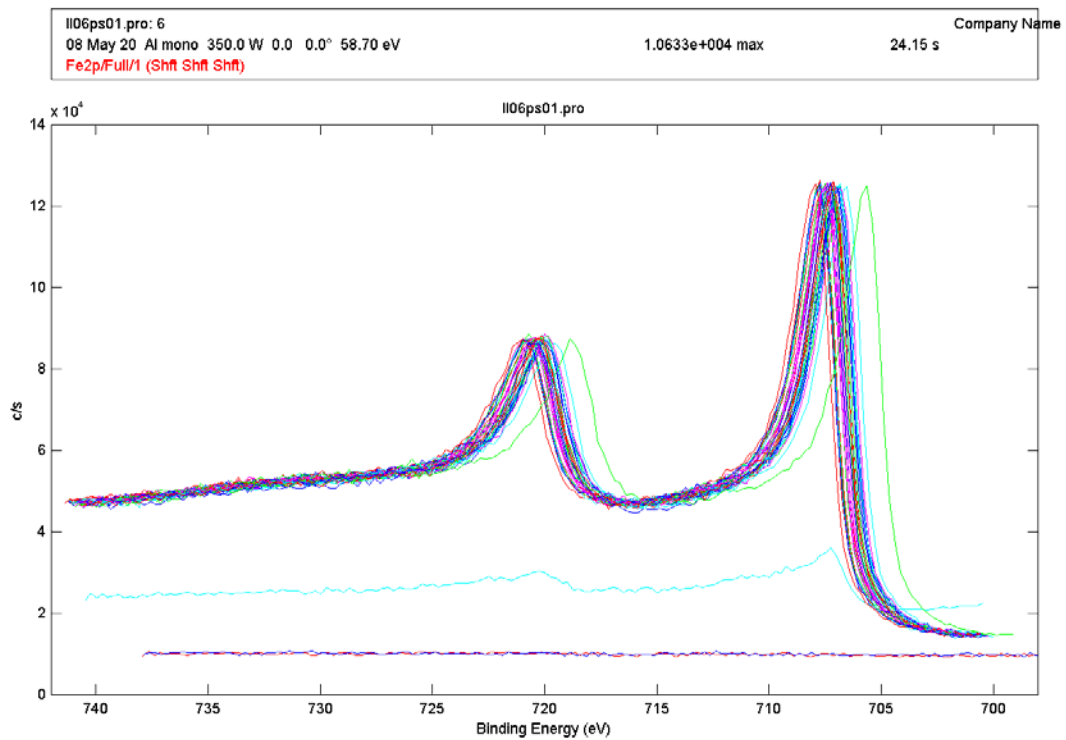
En el caso del hierro:

Figura 60. Bombardeo iónico del Fe para la muestra de 15 minutos a 70°C

Corresponde con el primer bombardeo iónico: (Profundidad 5-7 nm)

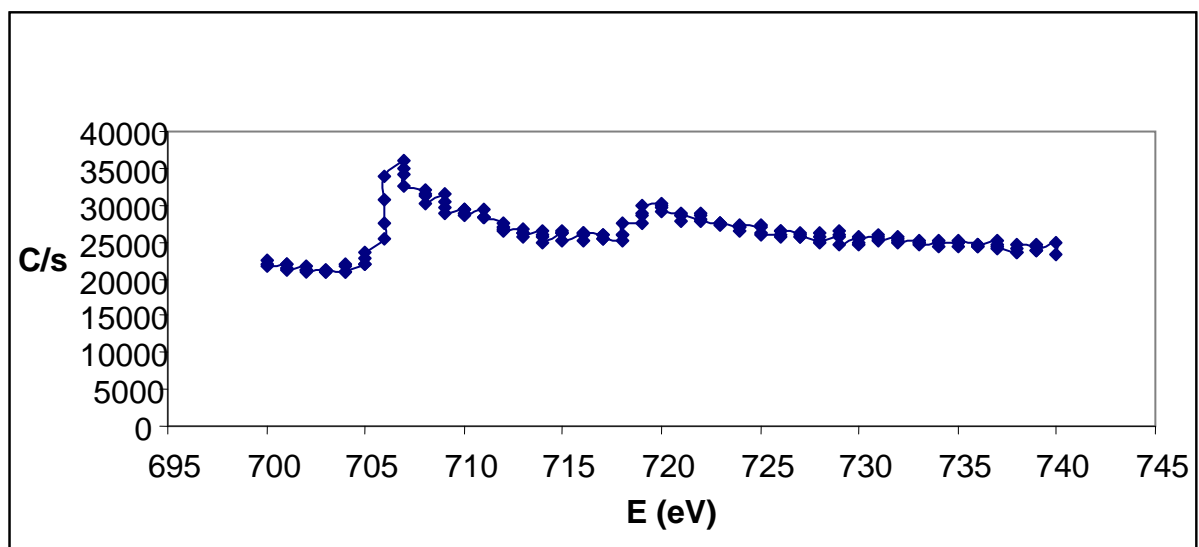


Figura 61. Bombardeo iónico n°1 del Fe para la muestra de 15 minutos a 70°C



Corresponde con el bombardeo iónico número 39: (Profundidad 195-273 nm)

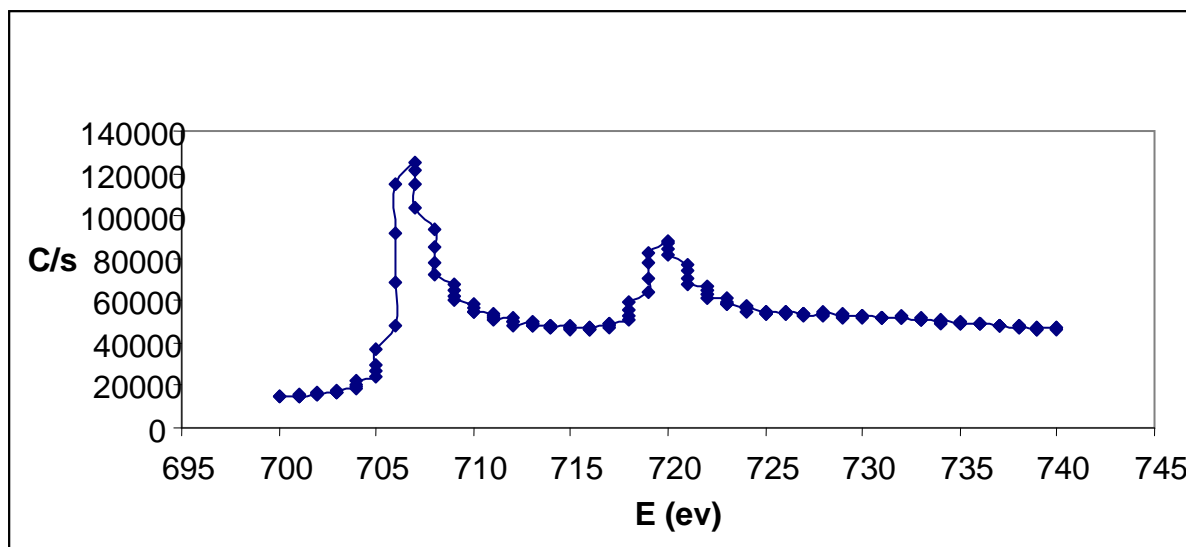


Figura 62. Bombardeo iónico n°39 del Fe para la muestra de 15 minutos a 70°C

En el caso del Fe la banda $2p_{3/2}$ presenta una energía de enlace de 707 eV tanto con el primer bombardeo iónico como con el bombardeo iónico n° 39, sin embargo se observa un aumento de intensidad a medida que aumentan los barridos. Esta banda corresponde con compuestos con el Fe en forma de Fe^{2+} .

Se puede determinar, teniendo en cuenta la banda del oxígeno, que la capa formada se encuentra aproximadamente en 100 nm para el tratamiento de 15 minutos a 70 °C.



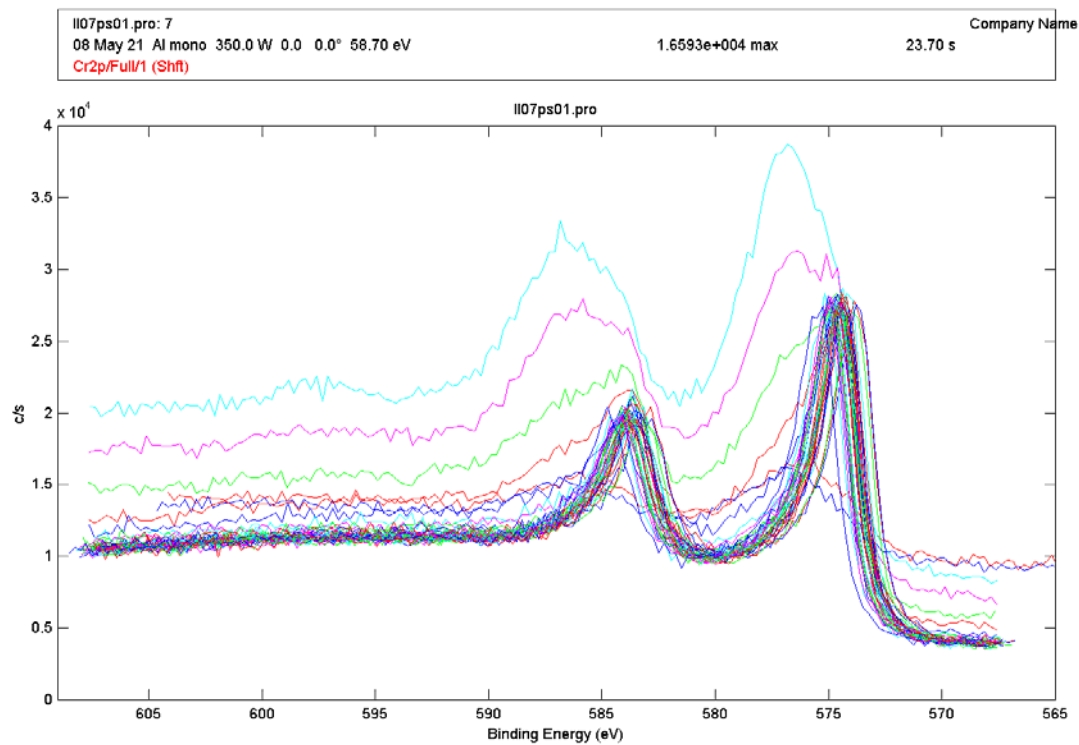
Análisis de la probeta 60' a 70°C:**Para el Cromo:**

Figura 63. Bombardeos iónicos del Cr para la muestra de 60 minutos a 70°C

Primer bombardeo iónico: (Profundidad 5-7 nm)

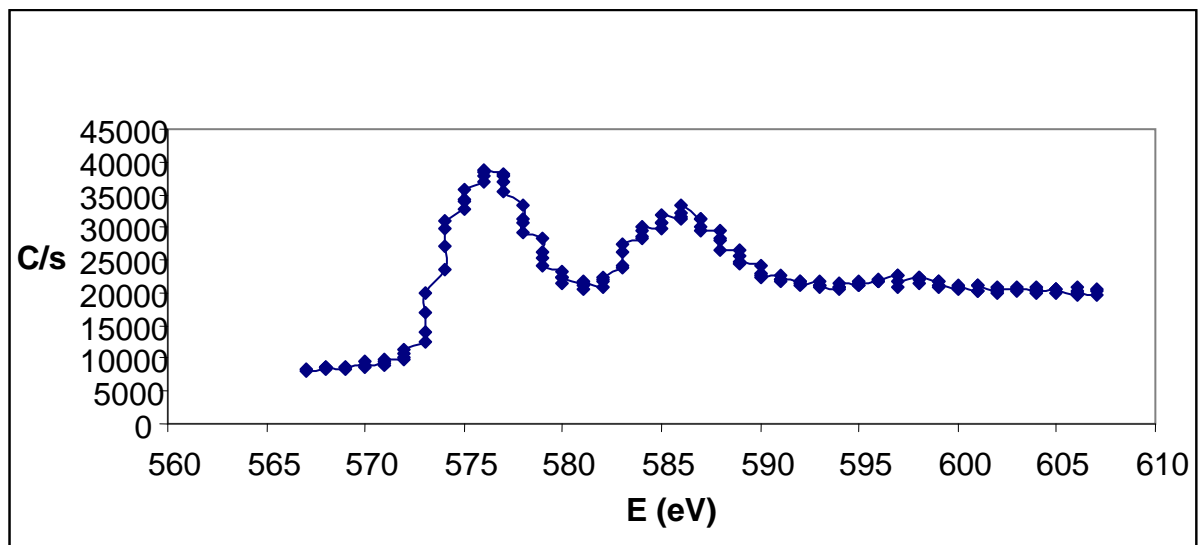


Figura 64. Primer bombardeo iónico del Cr para la muestra de 60 minutos a 70°C



Bombardeo iónico nº 22: (Profundidad 110-154 nm)

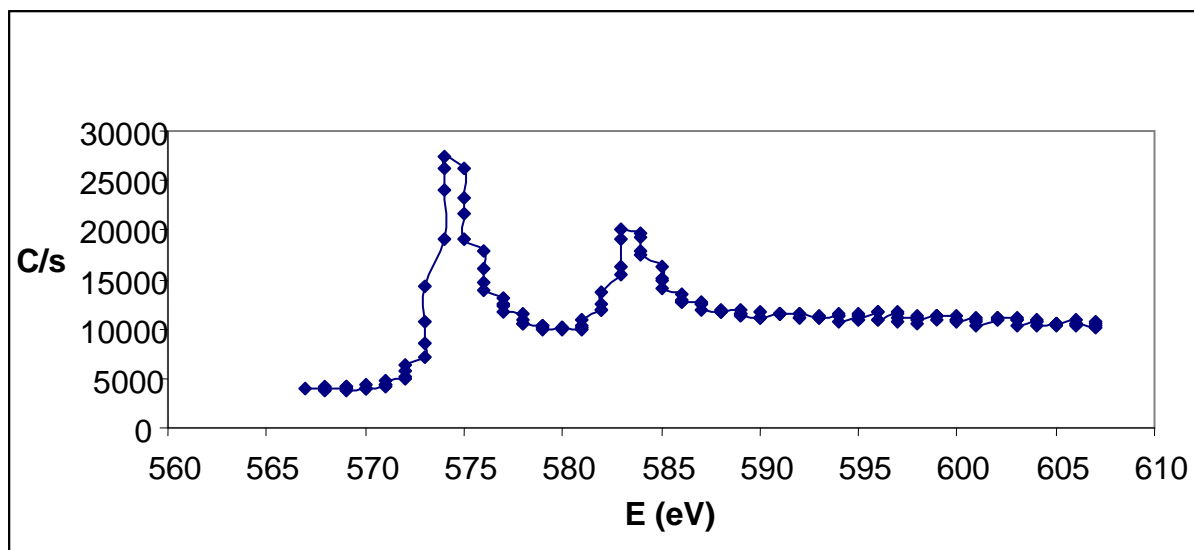


Figura 65. Bombardeo iónico nº22 del Cr para la muestra de 60 minutos a 70°C

Bombardeo iónico nº 30: (Profundidad 150-210 nm)

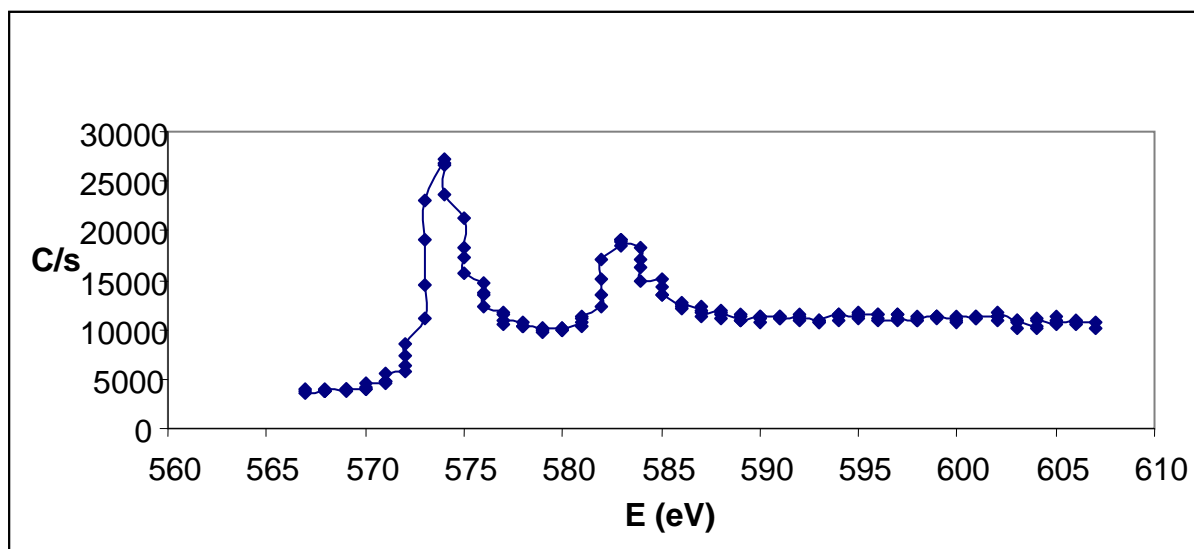


Figura 66. Bombardeo iónico nº 30 del Cr para la muestra de 60 minutos a 70°C

Para el caso del Cr, observamos los mismos datos que en 15 minutos a 70°C.



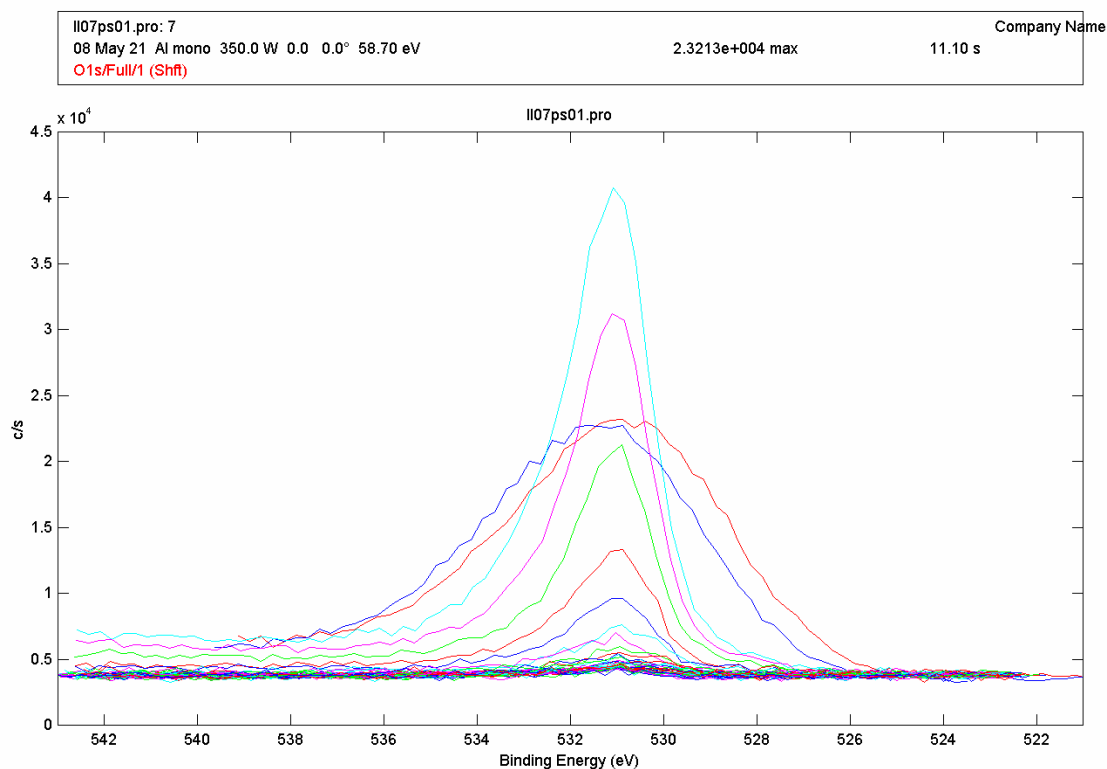
En el caso del oxígeno:

Figura 67. Bombardeos iónicos del Oxígeno para la muestra de 60 minutos a 70°C

Primer bombardeo iónico del oxígeno: (profundidad 5-7 nm)

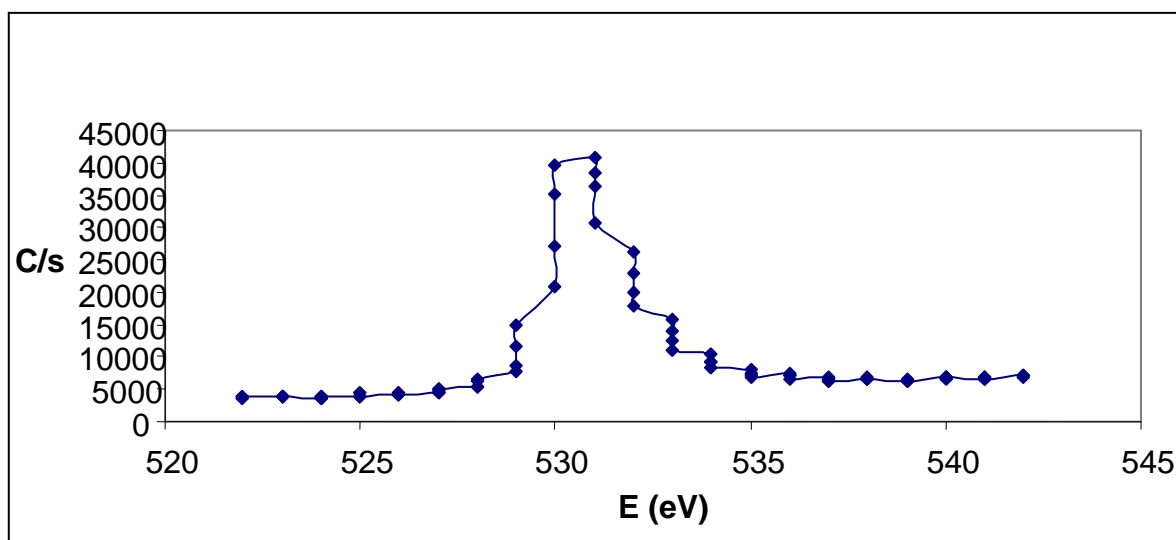


Figura 68. Bombardeo iónico n° 1 del Oxígeno para la muestra de 60 minutos a 70°C



Bombardeo iónico nº 34 (Profundidad 170 nm – 238 nm):

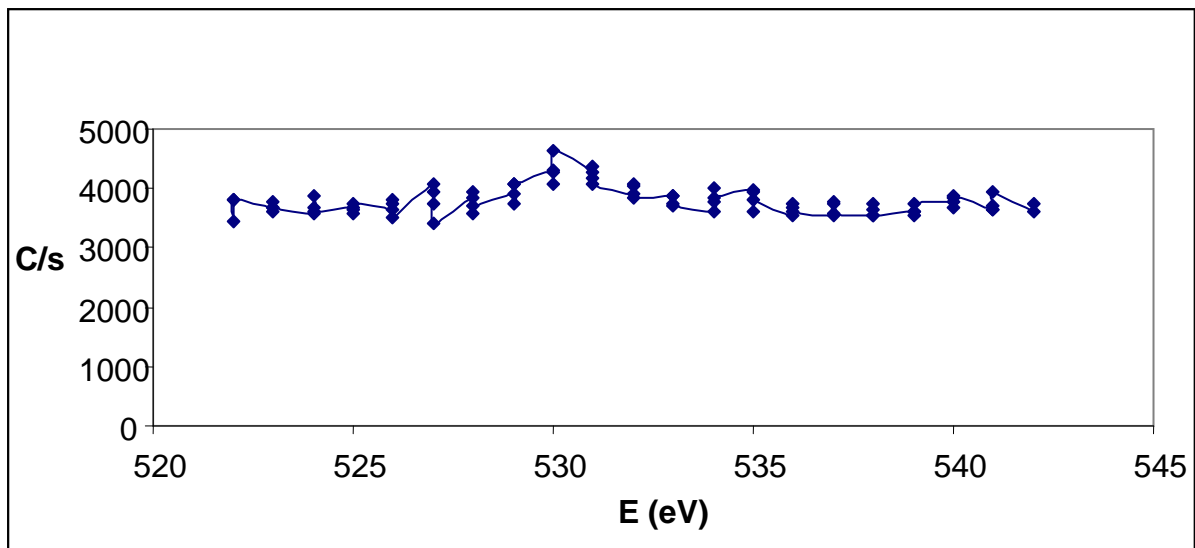


Figura 69. Bombardeo iónico nº 34 del Oxígeno para la muestra de 60 minutos a 70°C

Bombardeo iónico nº 38: (Profundidad 190 – 266 nm)

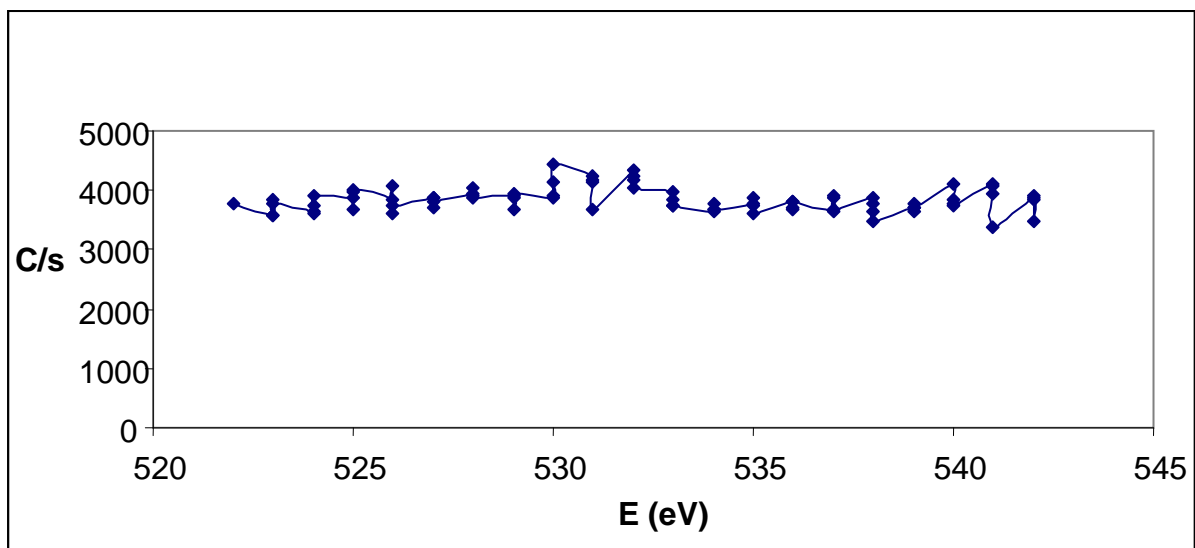


Figura 70. Bombardeo iónico nº 38 del Oxígeno para la muestra de 60 minutos a 70°C



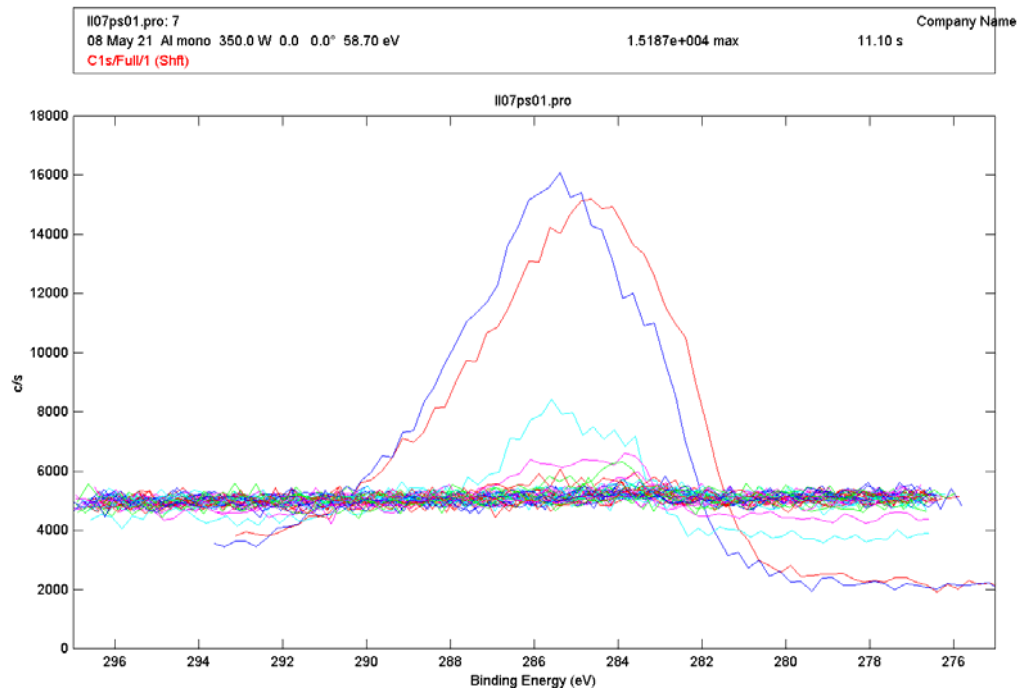
En el caso del carbono:

Figura 71. Bombardeos iónicos del Carbono para la muestra de 60 minutos a 70°C

Los picos corresponden con los primeros barridos de contaminación superficial.

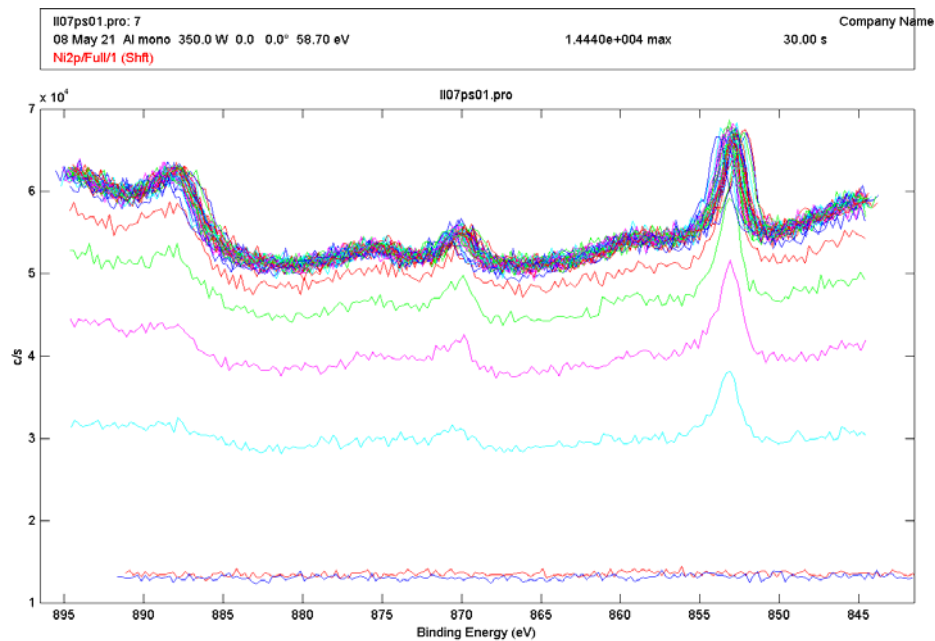
En el caso del Níquel:

Figura 72. Bombardeos iónicos del Níquel para la muestra de 60 minutos a 70°C



En el caso de hierro:

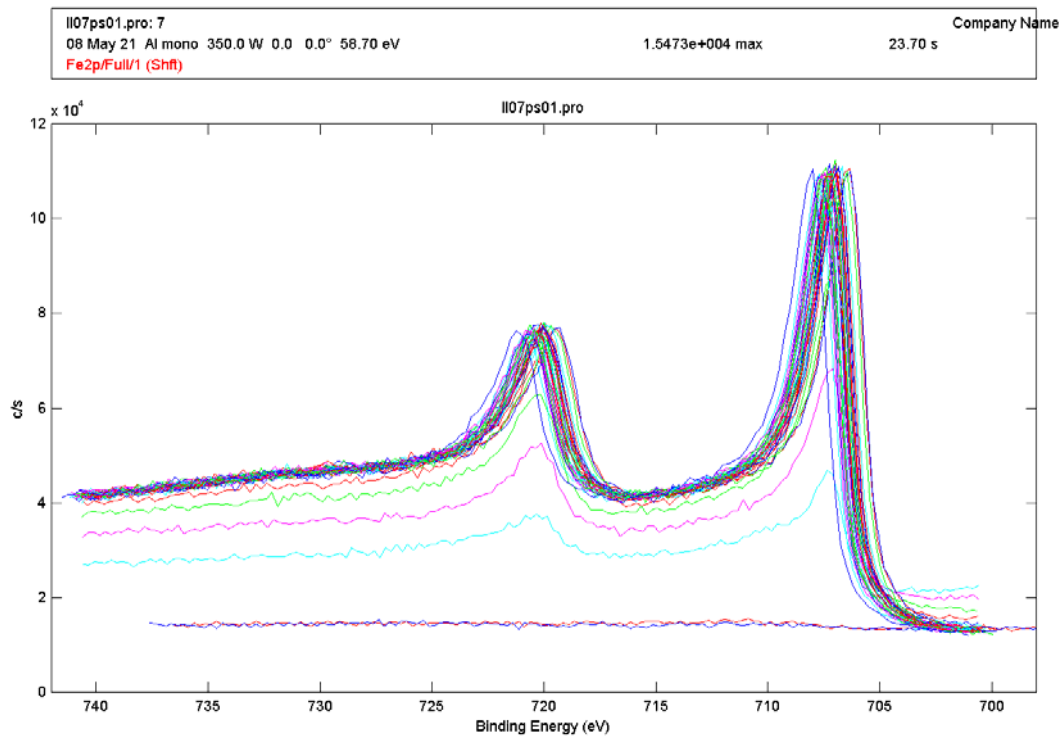


Figura 73. Bombardeos iónicos del Fe para la muestra de 60 minutos a 70°C

En el caso del primer bombardeo iónico: (profundidad 5-7 nm)

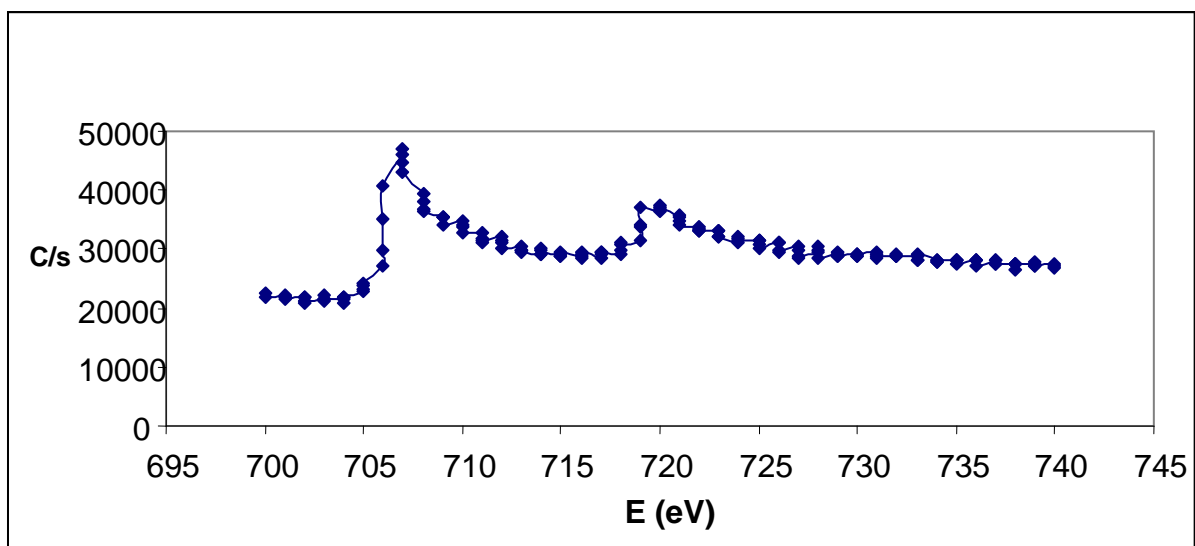


Figura 74. Bombardeo iónico n° 1 del Fe para la muestra de 60 minutos a 70°C



En el caso del bombardeo iónico nº 39: (Profundidad 195-273 nm)

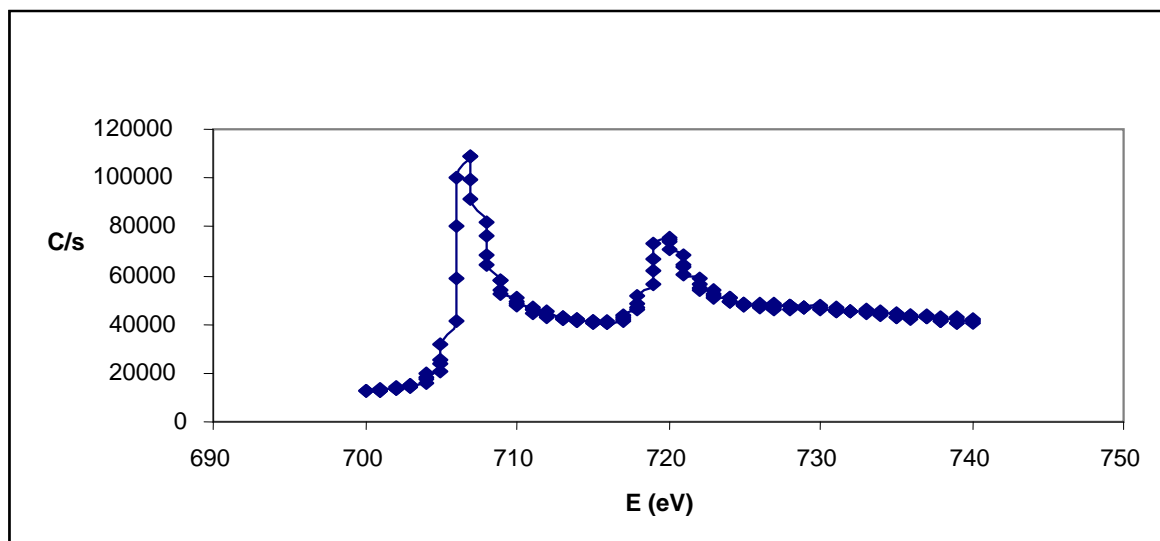


Figura 75. Bombardeo iónico nº 39 del Fe para la muestra de 60 minutos a 70°C

Igual que en el caso anterior para el Fe, la banda $2p_{3/2}$ presenta una energía de enlace de 707 eV tanto con el primer bombardeo iónico como con el bombardeo iónico nº 39, sin embargo se observa un aumento de intensidad a medida que aumentan los barridos. Esta banda corresponde con compuestos con el Fe en forma de Fe^{2+} .

Teniendo en cuenta la aparición de oxígeno, podemos concluir que la profundidad de la capa es aproximadamente de 200 nm.



Análisis de la probeta de 45 minutos a 80°C:

En el caso del Cromo:

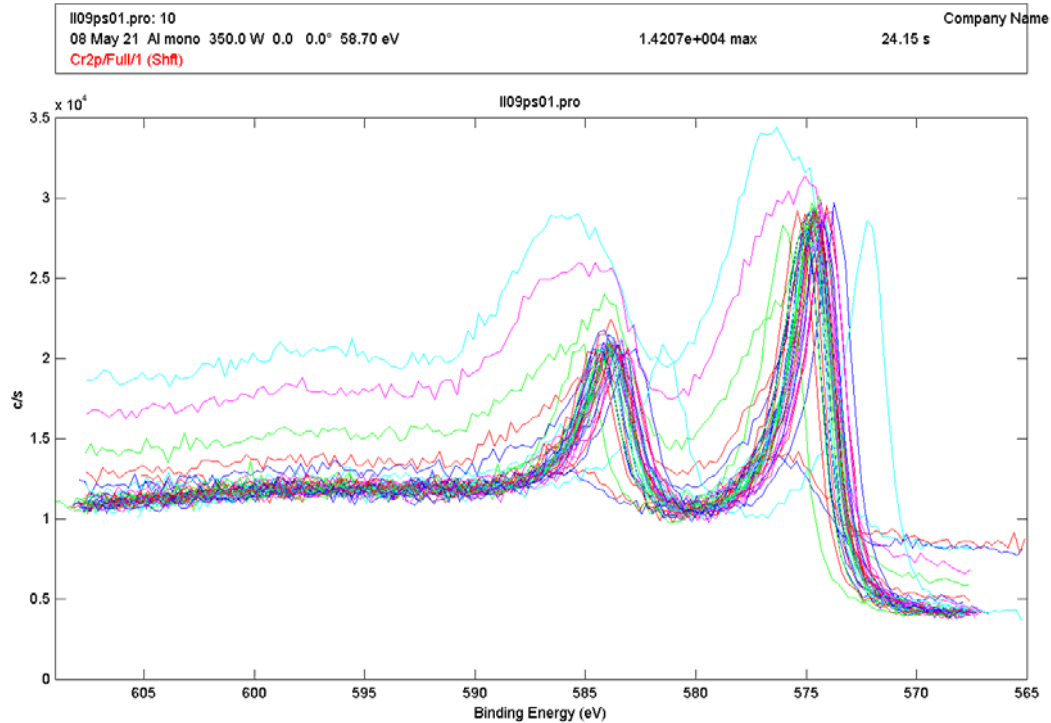


Figura 76. Bombardeos iónicos del Cr para la muestra de 45 minutos a 80°C

En el primer bombardeo iónico: (Profundidad 5-7 nm)

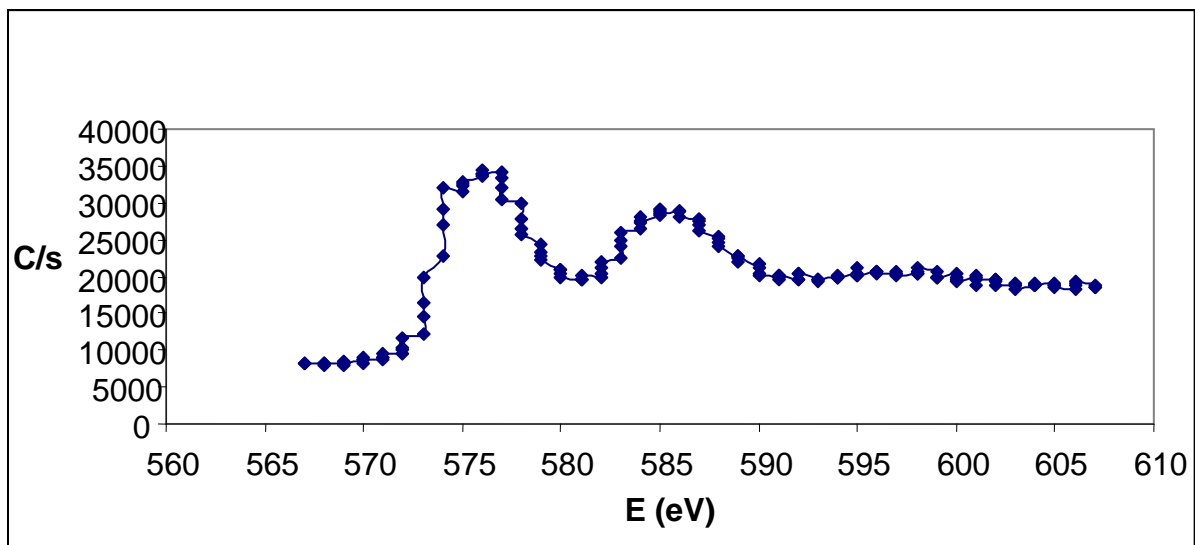


Figura 77. Bombardeo iónico n° 1 del Cr para la muestra de 45 minutos a 80°C



En el bombardeo iónico nº 22: (Profundidad 110-154 nm)

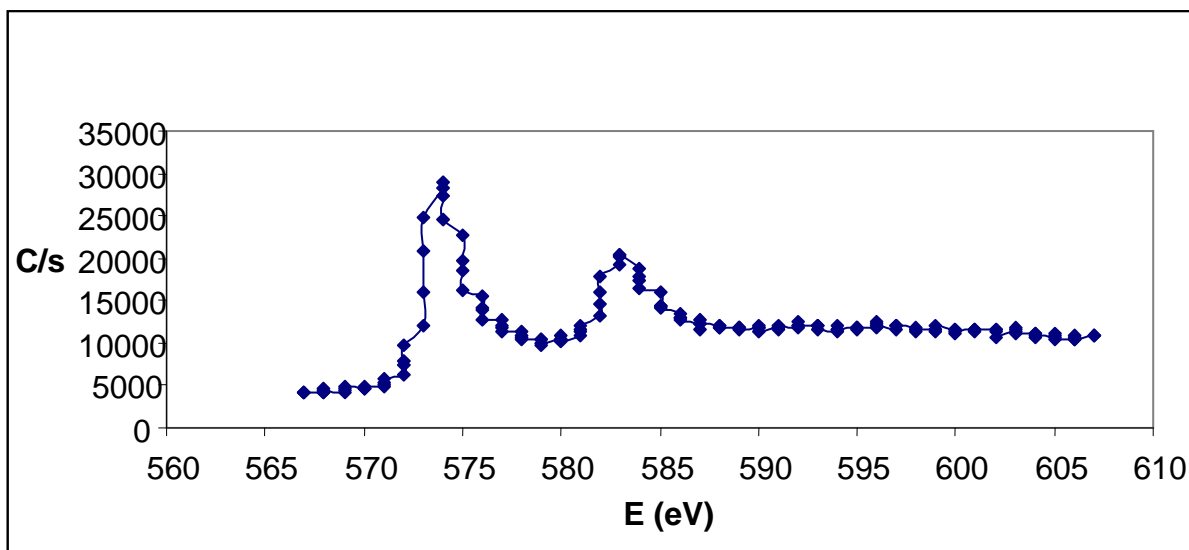


Figura 78. Bombardeo iónico nº 22 del Cr para la muestra de 45 minutos a 80°C

En el bombardeo iónico nº 30: (Profundidad 150-210)

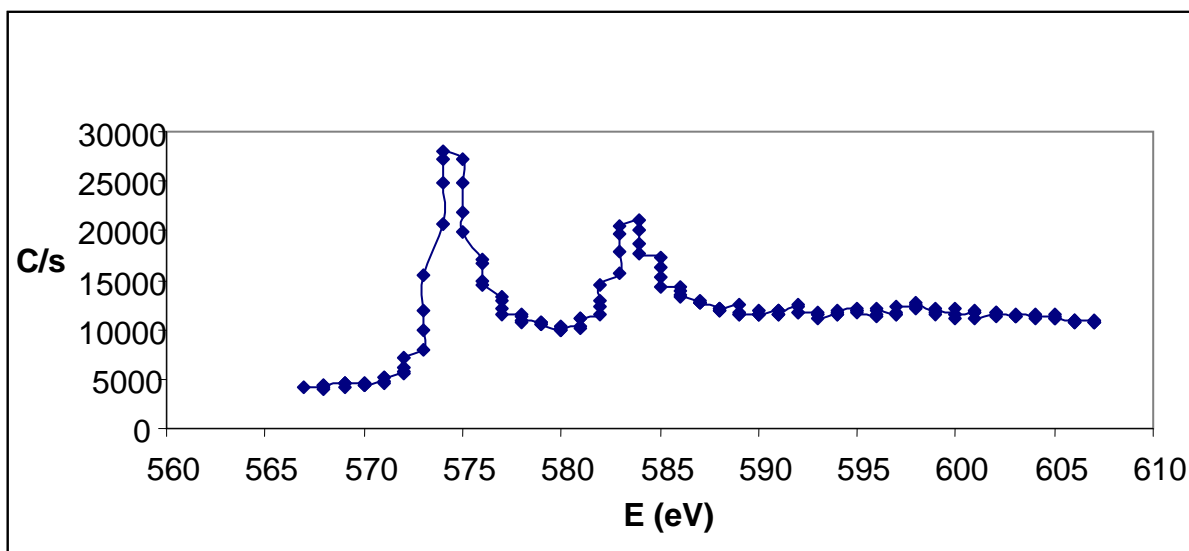


Figura 79. Bombardeo iónico nº 30 del Cr para la muestra de 45 minutos a 80°C

La banda $2p_{3/2}$ corresponde con los valores de las condiciones anteriores, existe un ligero desplazamiento desde 576 eV hacia 574 eV.



En el caso del oxígeno:

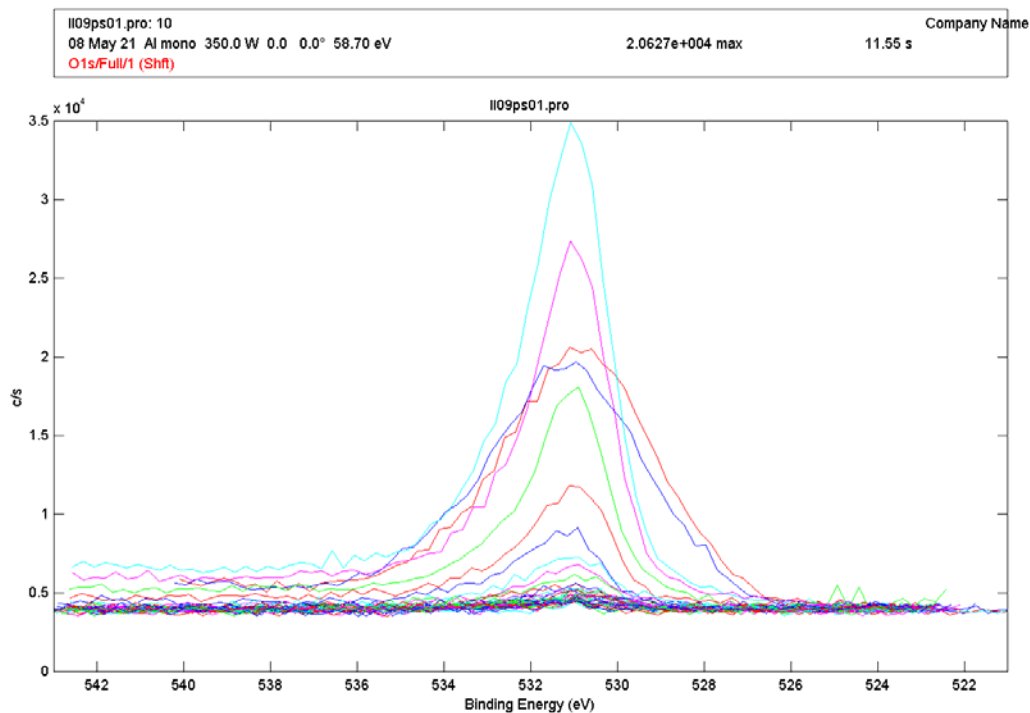


Figura 80. Bombardeos iónicos del Oxígeno para la muestra de 45 minutos a 80°C

En el primer bombardeo iónico: (Profundidad 5-7 nm)

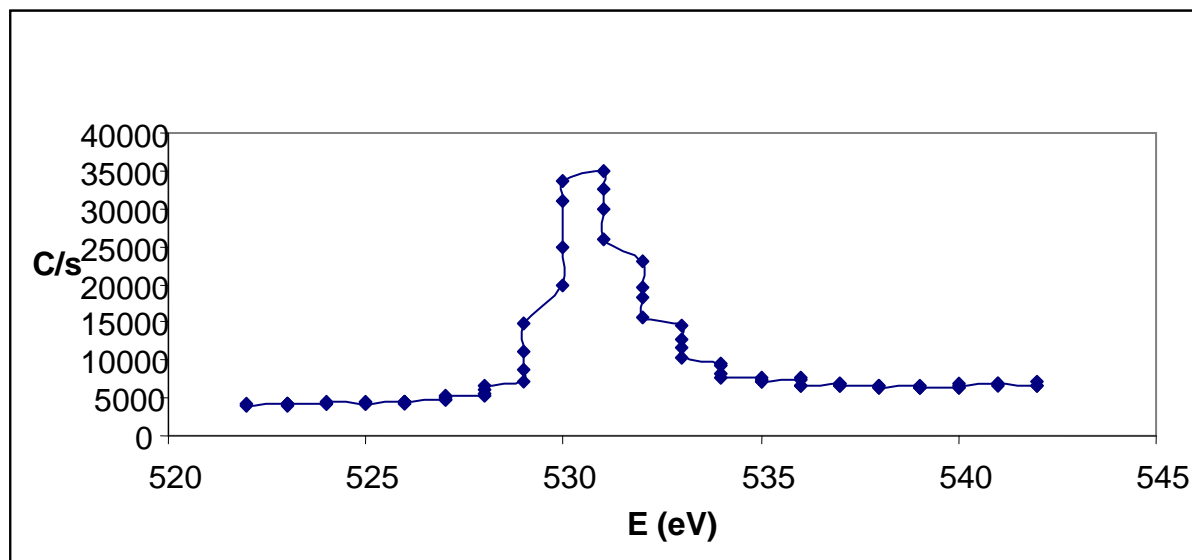


Figura 81. Bombardeo iónico n° 1 del Oxígeno para la muestra de 45 minutos a 80°C



En el bombardeo iónico nº 38: (Profundidad: 190- 266)

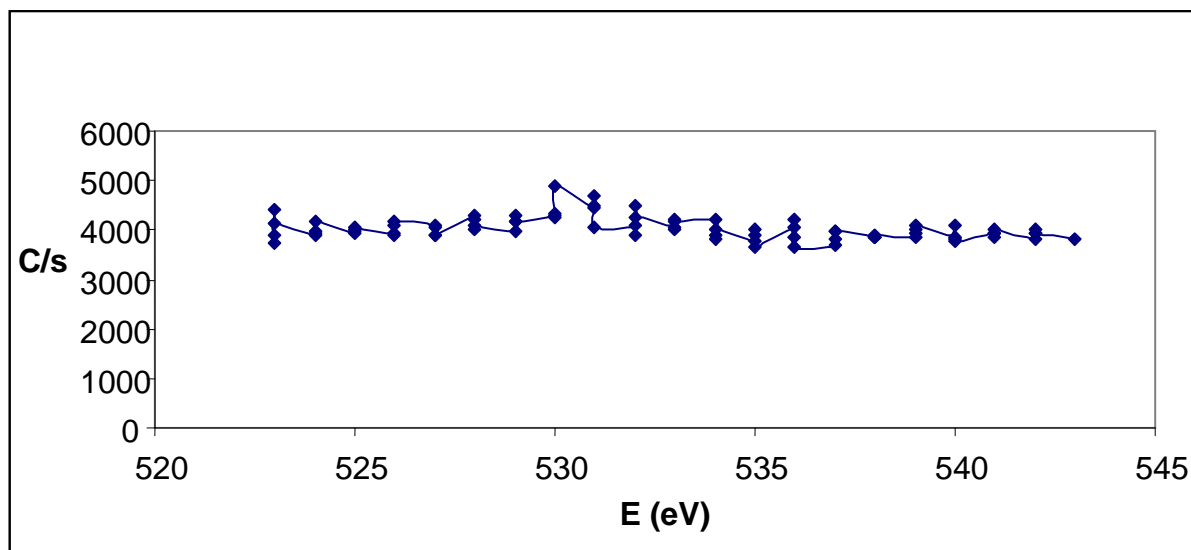


Figura 82. Bombardeo iónico nº 38 del Oxígeno para la muestra de 45 minutos a 80°C



En el caso del carbono:

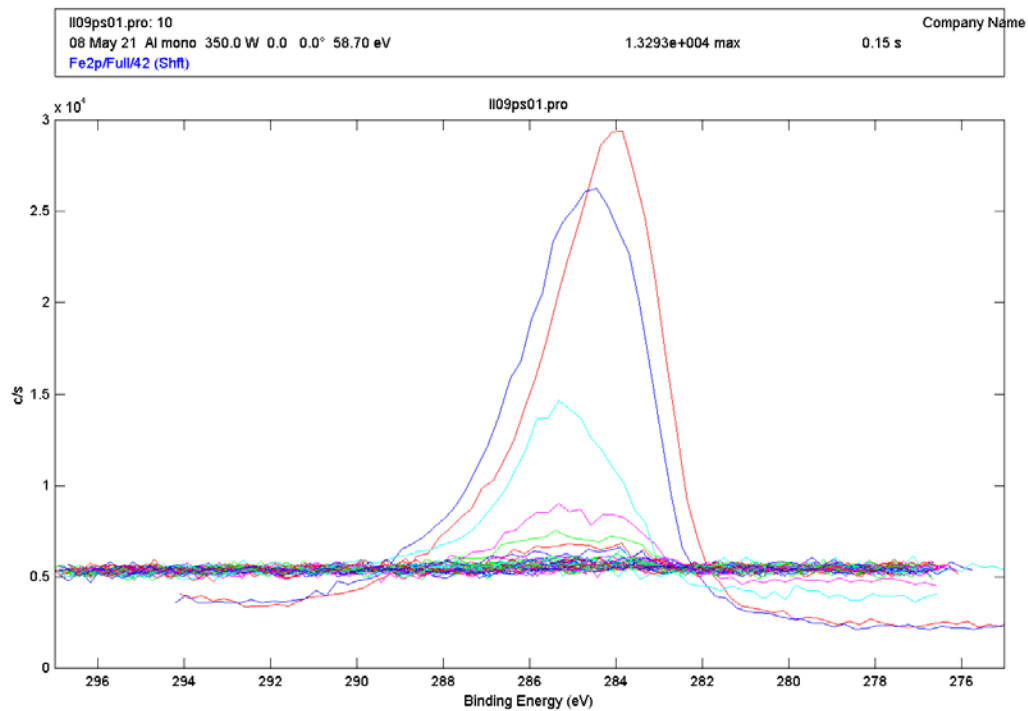


Figura 83. Bombardeos iónicos del Carbono para la muestra de 45 minutos a 80°C

En el caso del Níquel:

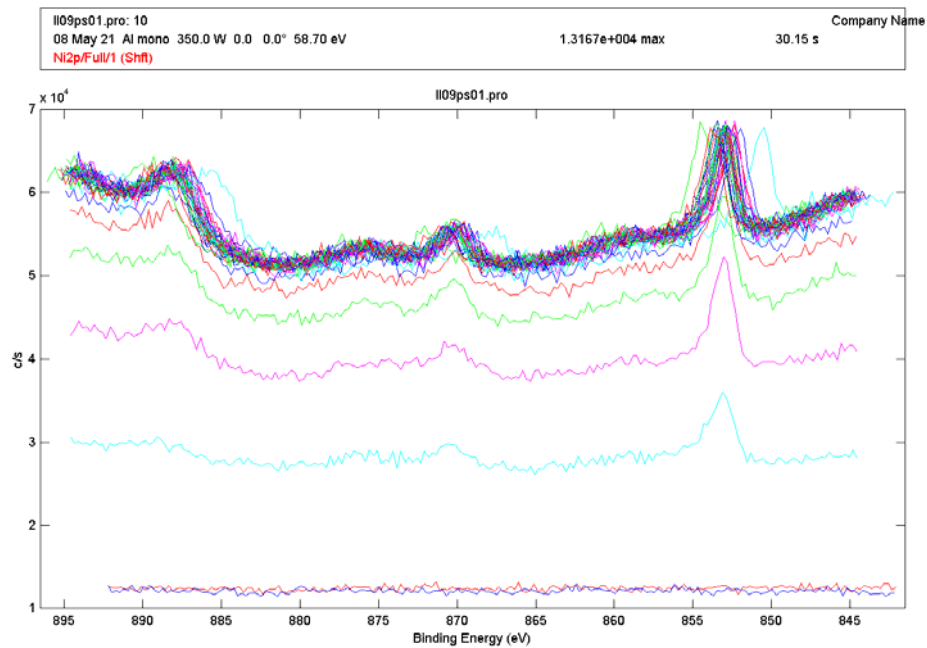


Figura 84. Bombardeos iónicos del Níquel para la muestra de 45 minutos a 80°C



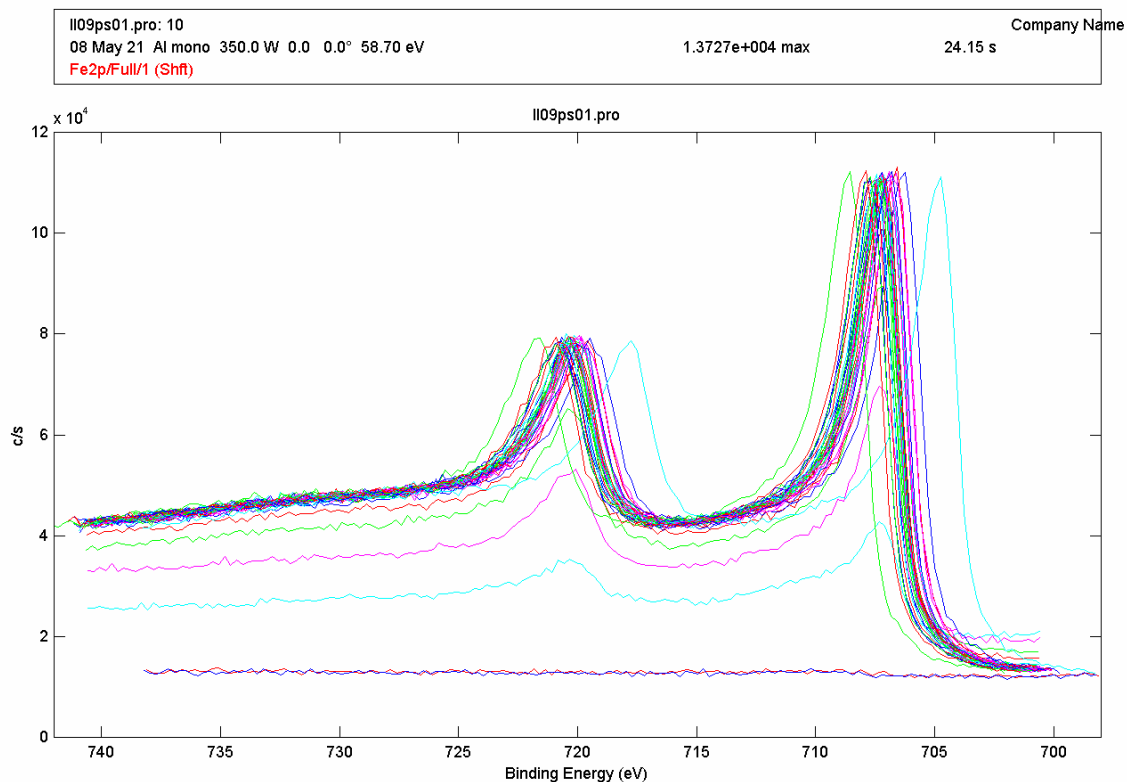
En el caso del Hierro:

Figura 85. Bombardeos iónicos del Fe para la muestra de 45 minutos a 80°C

Bombardeo iónico número 1: (Profundidad 5-7 nm):

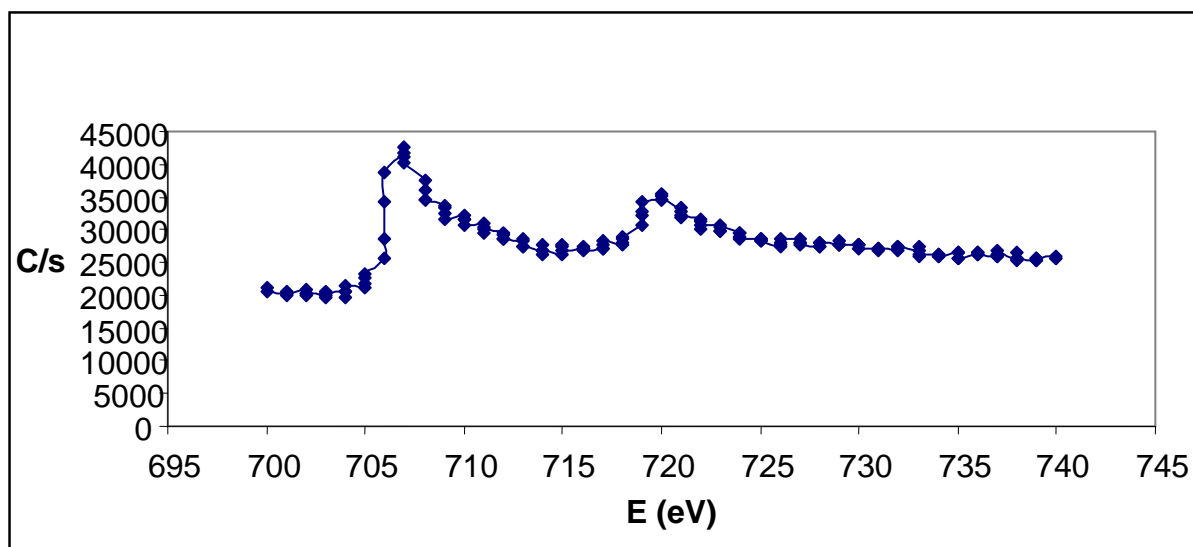


Figura 86. Bombardeo iónico n° 1 del Fe para la muestra de 45 minutos a 80°C



Bombardeo iónico número 39 (Profundidad 195-273 nm):

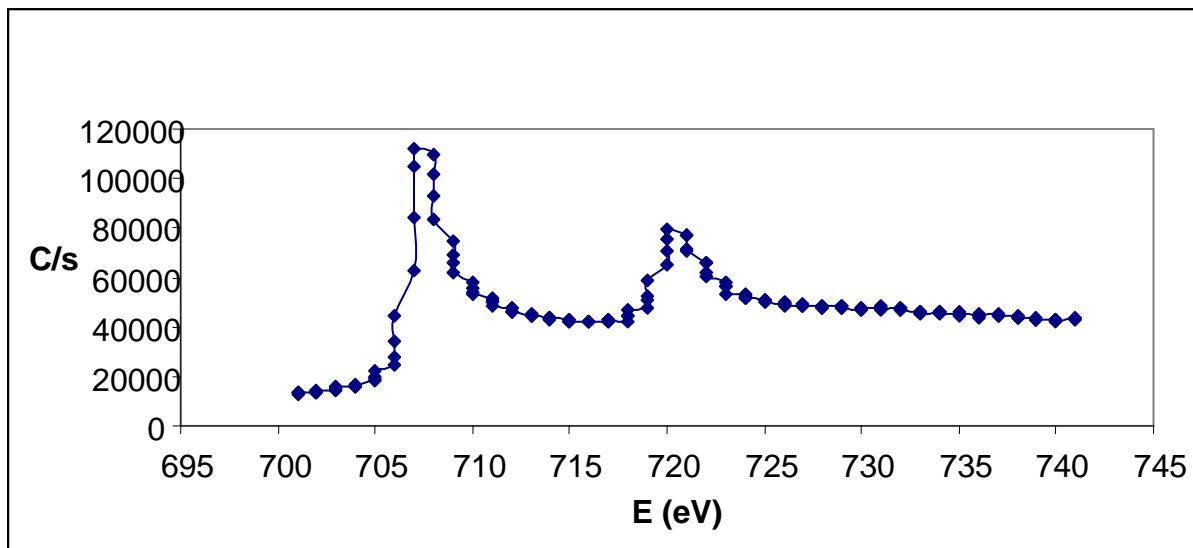


Figura 87. Bombardeo iónico n° 39 del Fe para la muestra de 45 minutos a 80°C

En el caso del Fe, se observa que la banda de energía 2p se halla a 707 eV, igual que en los casos anteriores.

Se aprecia que la capa formada es ligeramente superior a 200 nm, teniendo en cuenta la banda de energía del oxígeno.



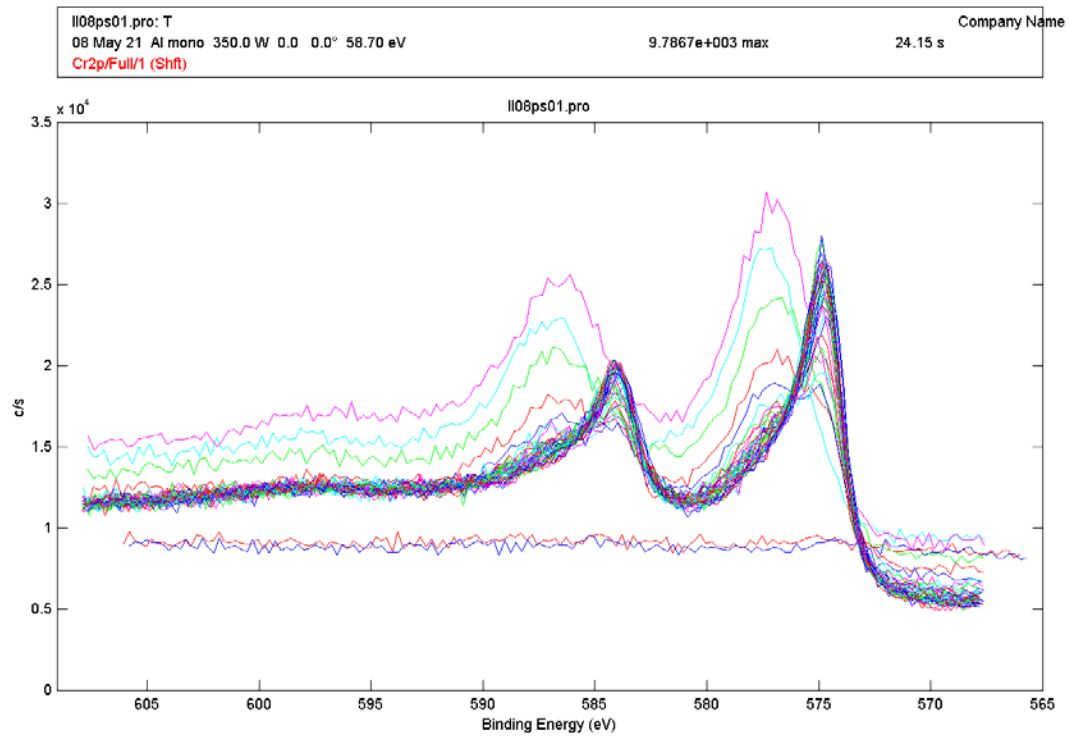
Análisis de la probeta realizada por oxidación térmica: 5h a 650°C**En el caso del Cromo:**

Figura 88. Bombardeos iónicos del Cr para la muestra de 5h a 650°C

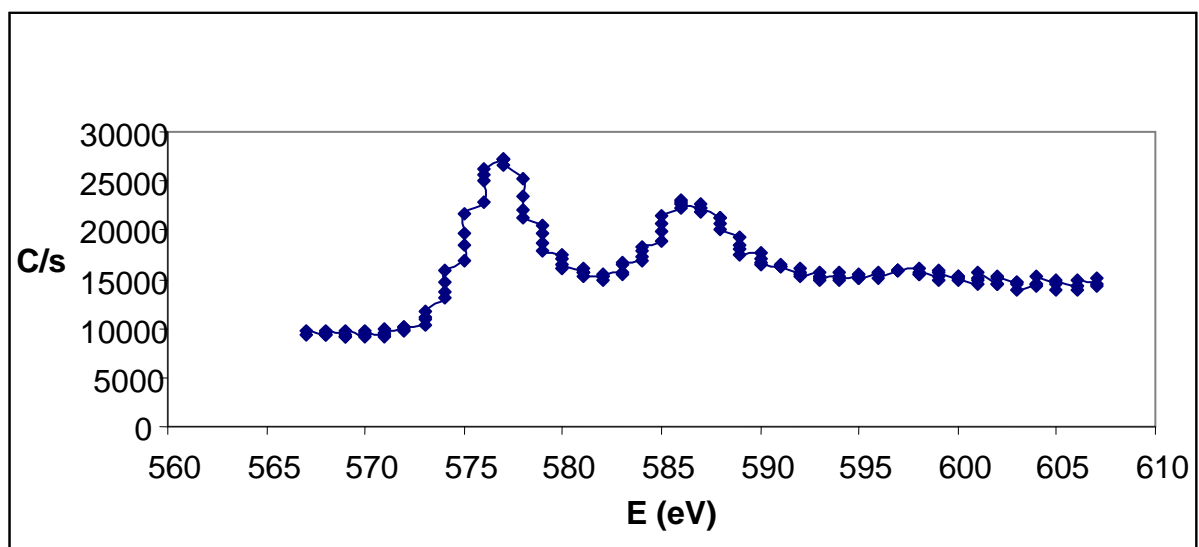
Bombardeo iónico n° 1: (Profundidad 5-7 nm)

Figura 89. Bombardeo iónico n° 1 del Cr para la muestra de 5h a 650°C



Bombardeo iónico nº 22: (Profundidad 110-154 nm)

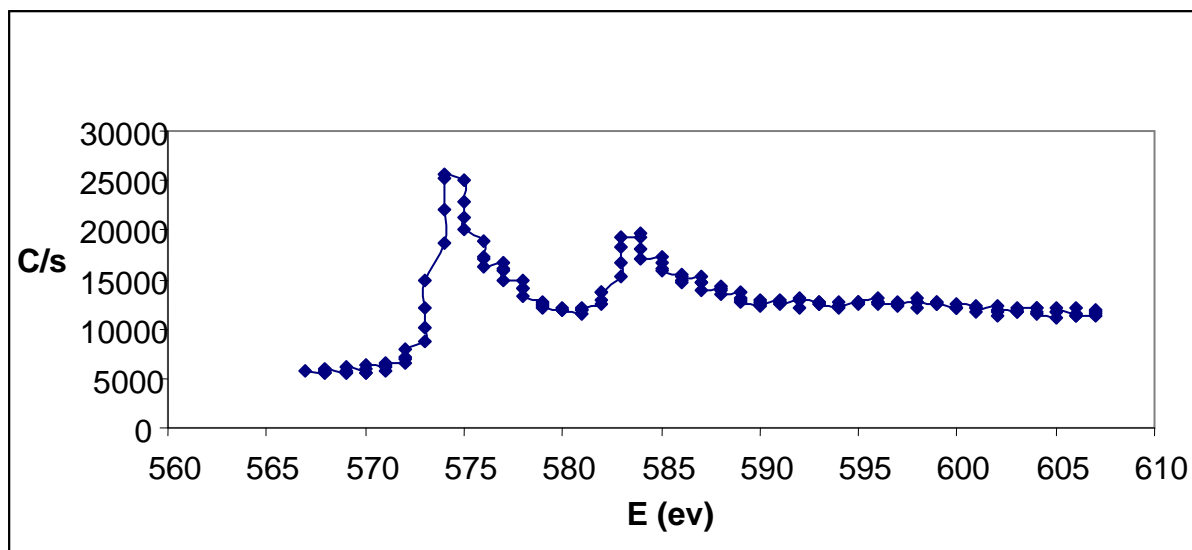


Figura 90. Bombardeo iónico nº 22 del Cr para la muestra de 5h a 650°C

Bombardeo iónico nº 30: (Profundidad 190-266 nm)

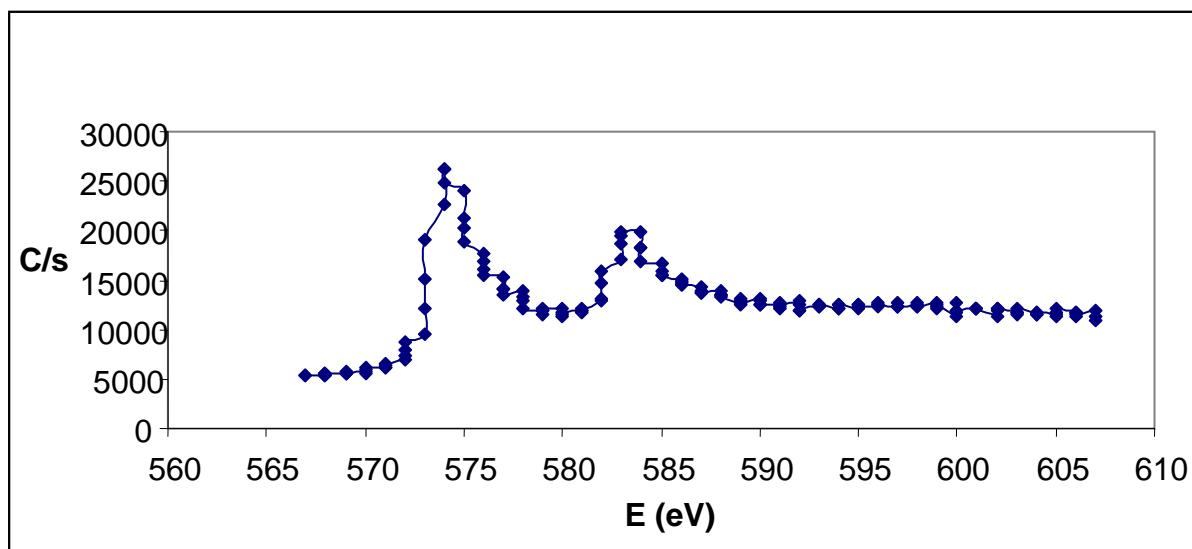


Figura 91. Bombardeo iónico nº 30 del Cr para la muestra de 5h a 650°C

La evolución del Cromo en el caso de la oxidación térmica es igual que para la coloración electroquímica, existe un desplazamiento desde los primeros bombardeos iónicos de 576 eV hacia valores de 574 eV, que indica que hay una evolución desde Cr (III) hacia Cr metálico.



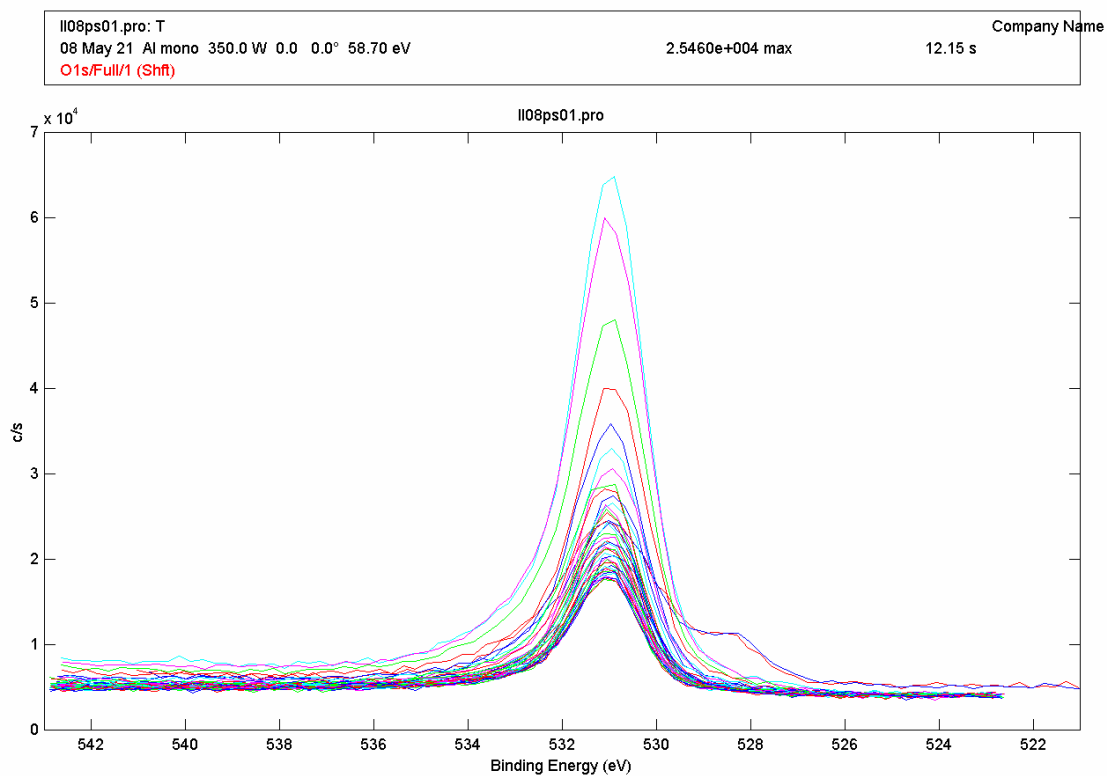
Para el caso del oxígeno:

Figura 92. Bombardeos iónicos del Oxígeno para la muestra de 5h a 650°C

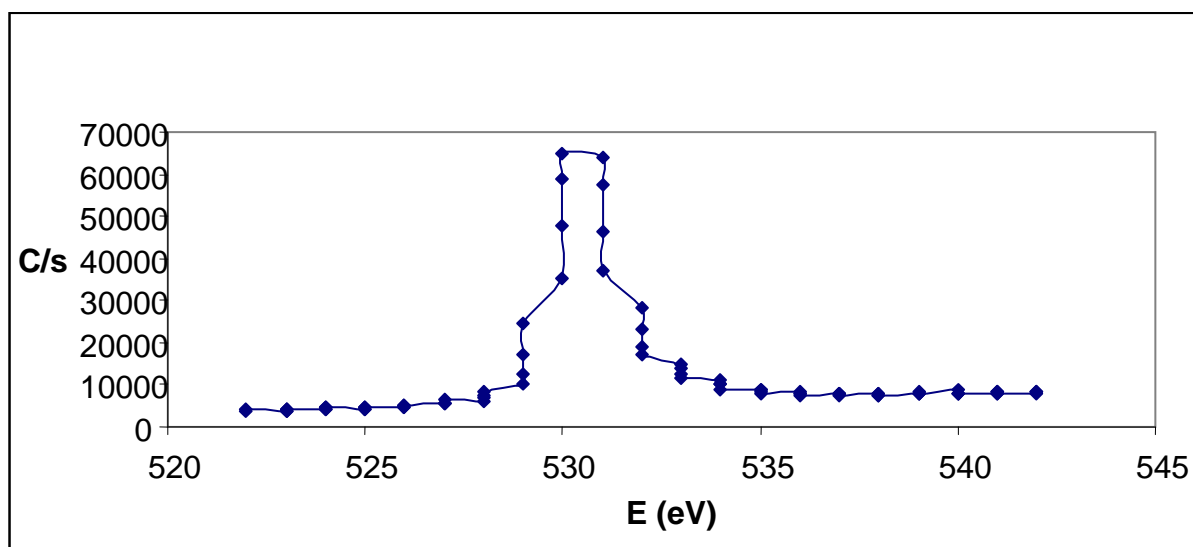
Bombardeo iónico n° 1: (Profundidad 5-7 nm)

Figura 93. Bombardeo iónico n° 1 del Oxígeno para la muestra de 5h a 650°C



Bombardeo iónico nº 38: (Profundidad 190- 266 nm)

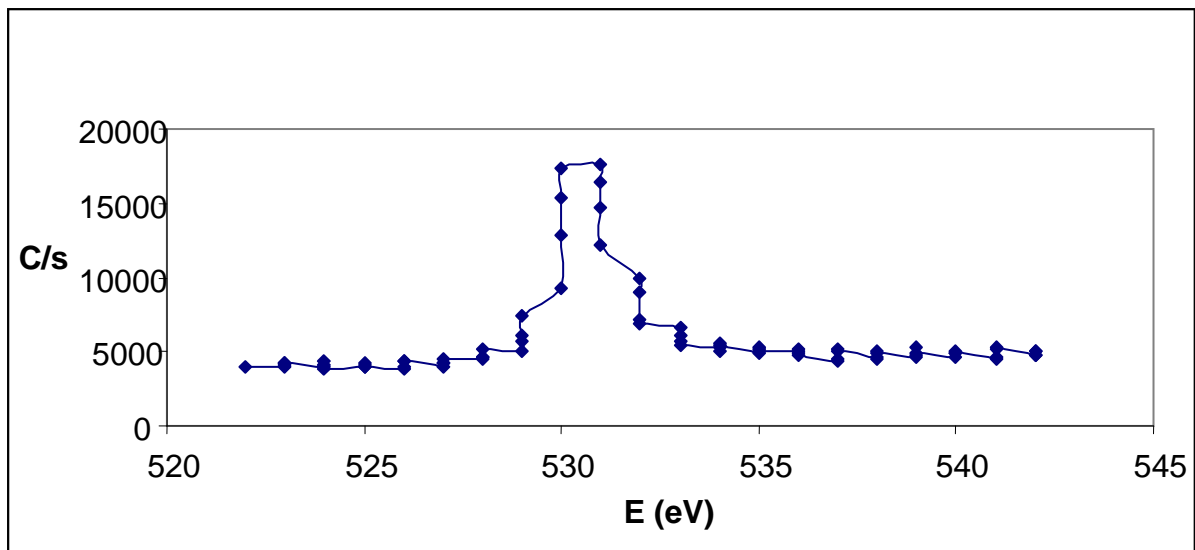


Figura 94. Bombardeo iónico nº 38 del Oxígeno para la muestra de 5h a 650°C

Bombardeo iónico nº 40 (Profundidad: 200 nm – 280 nm):

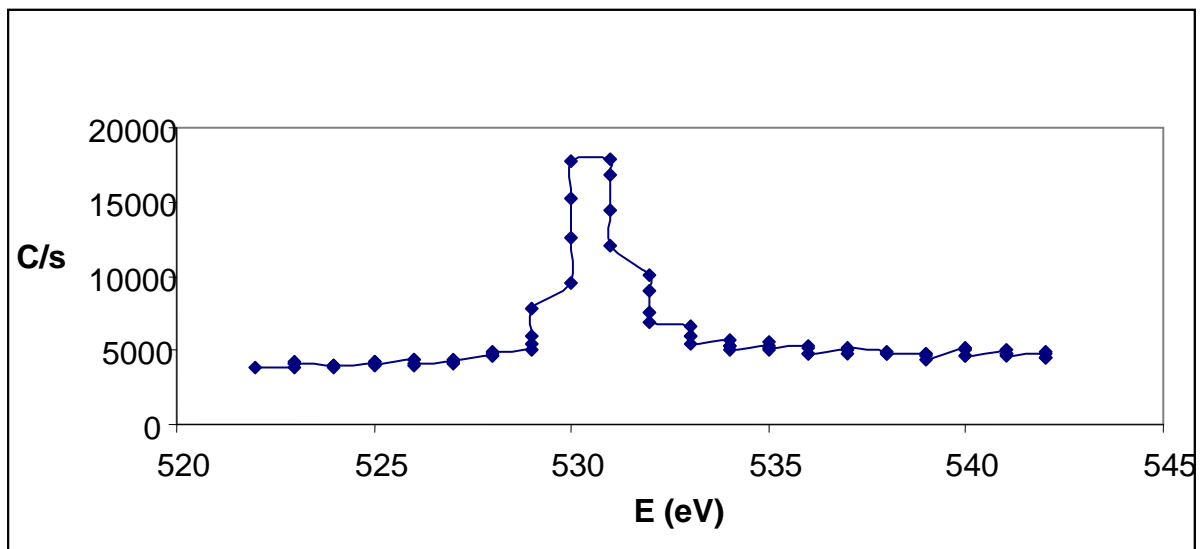


Figura 95. Bombardeo iónico nº 40 del Oxígeno para la muestra de 5h a 650°C



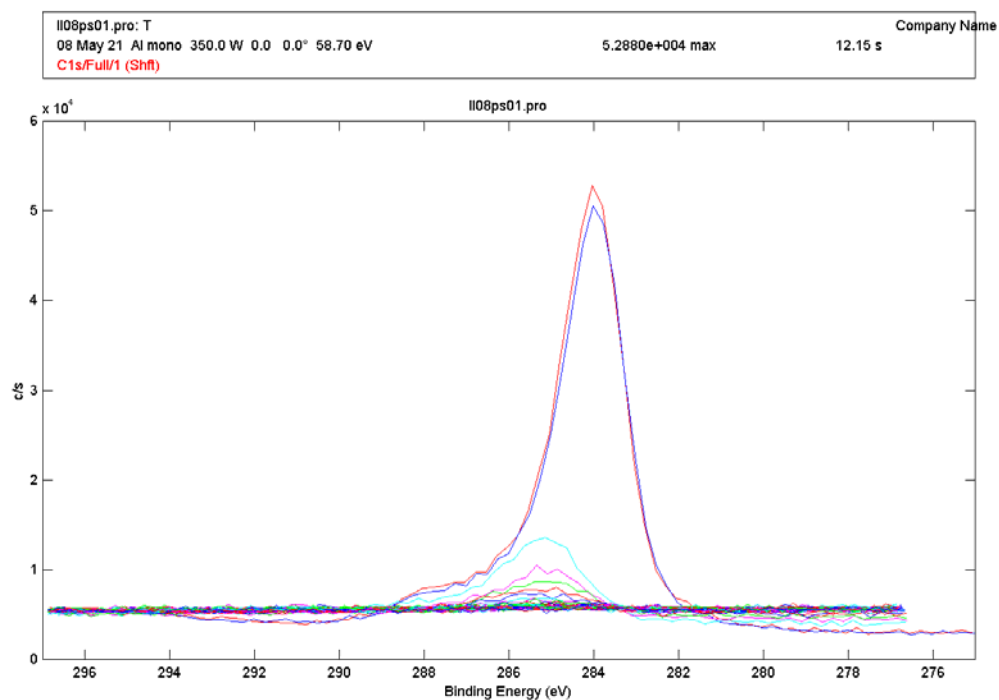
En el caso del carbono:

Figura 96. Bombardeos iónicos del Carbono para la muestra de 5h a 650°C

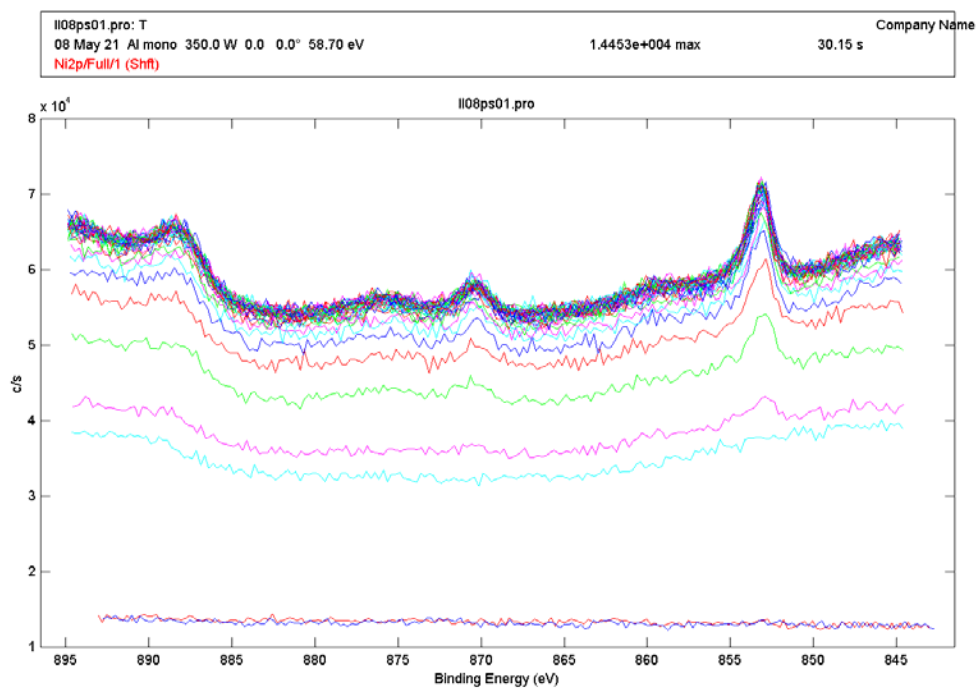
En el caso del Níquel:

Figura 97. Bombardeos iónicos del Níquel para la muestra de 5h a 650°C



En el caso del Hierro:

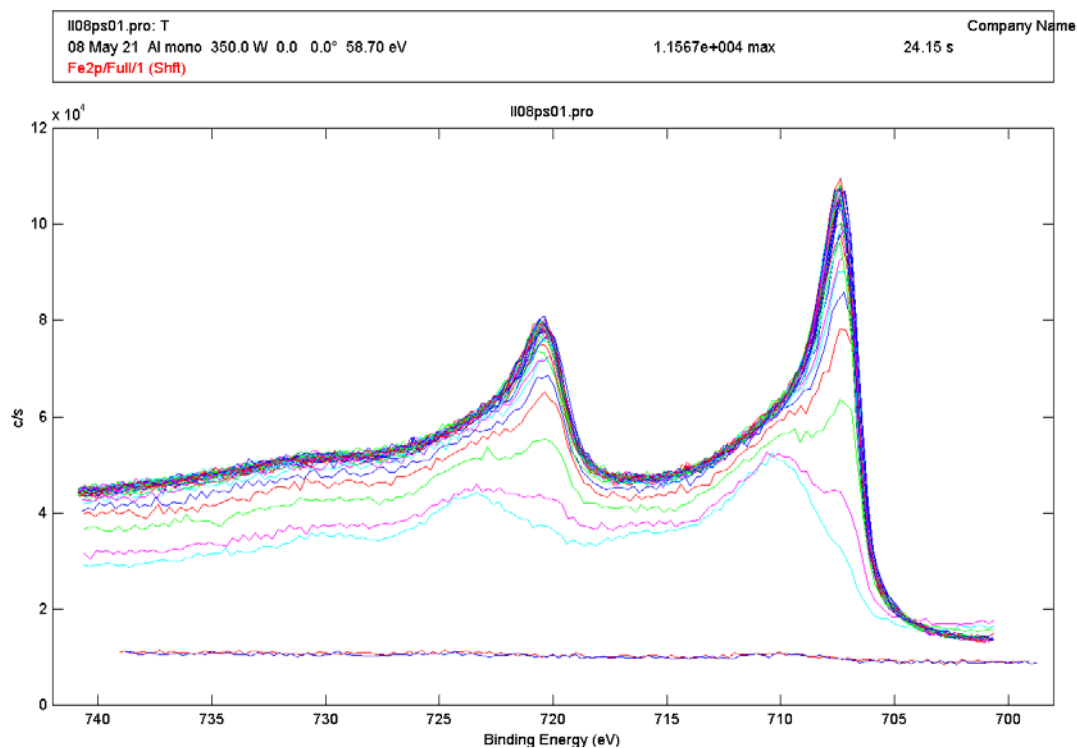


Figura 98. Bombardeos iónicos del Fe para la muestra de 5h a 650°C

Bombardeo iónico número 1: (Profundidad 5-7 nm)

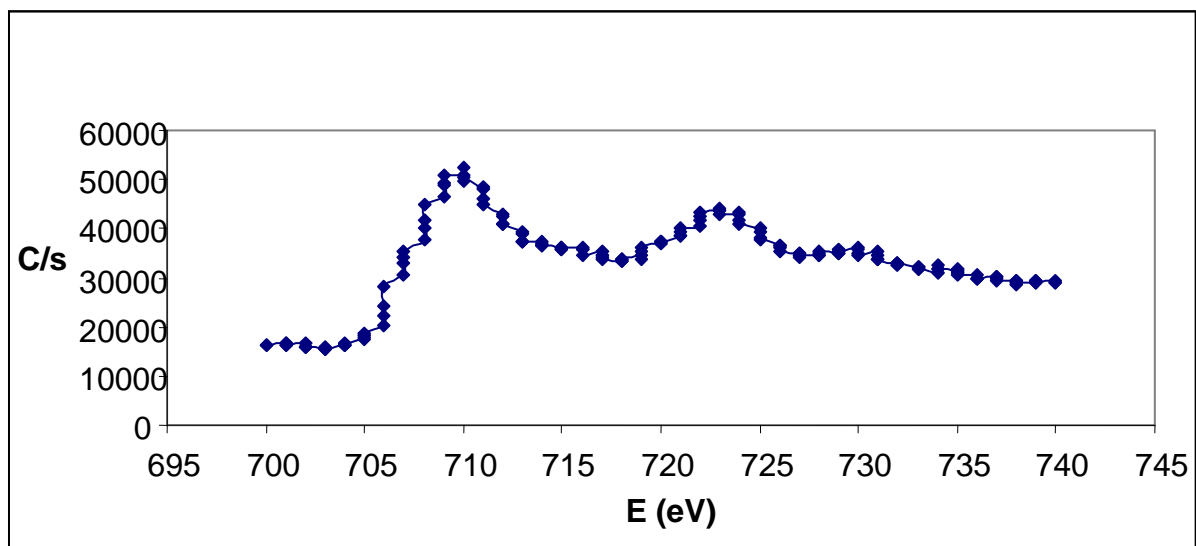


Figura 99. Bombardeo iónico n° 1 del Fe para la muestra de 5h a 650°C



Bombardeo iónico número 39: (Profundidad 195 -273 nm)

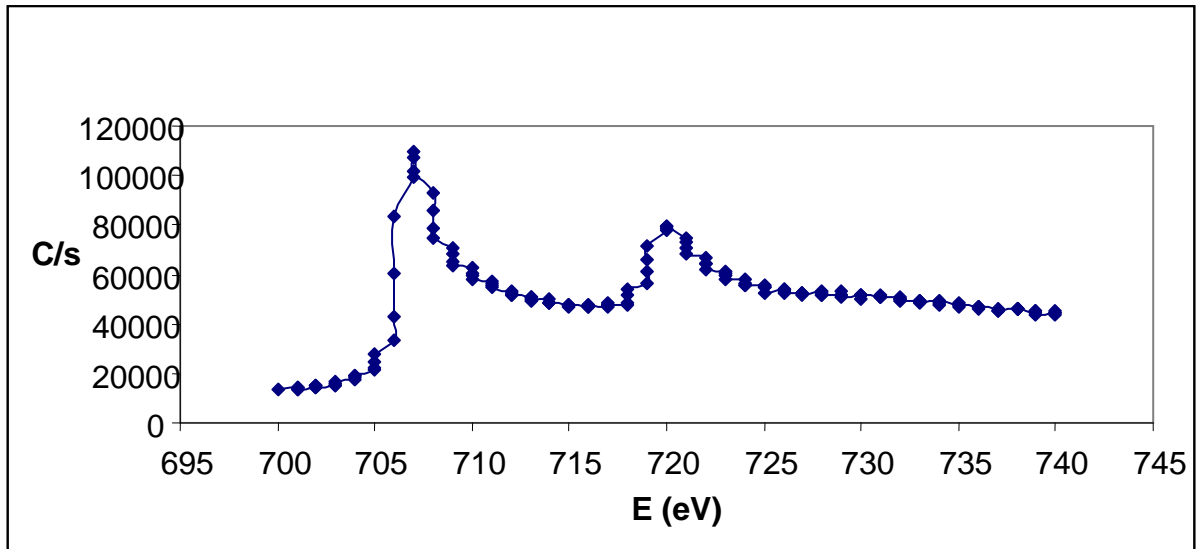


Figura 100. Bombardeo iónico n° 39 del Fe para la muestra de 5h a 650°C

En el caso del Fe, los primeros bombardeos iónicos aparecen a 710 eV que corresponden con especies del tipo Fe^{3+} , en cambio a medida que aumenta el número de bombardeos iónicos existe un desplazamiento hacia 707 eV que corresponde con Fe^{2+} , deja de aparecer el Fe^{3+} .

En este caso, determinamos que la capa formada es superior a 300 nm, ya que en el último bombardeo iónico de oxígeno observamos aún una banda intensa. Este valor corresponde con el obtenido a través de Difracción de Rayos X por rasantes, que hallábamos un espesor de capa de 400 nm.



4.5 Profundidad de la película

Se puede realizar un estudio del tanto por ciento de reflexión en función de la longitud de onda aplicada para diferentes capas de color según los estudios citados [5]. Cada uno de estos espectros contiene un máximo o un mínimo que siguen la ley de Bragg mostrada en la ecuación.

$$2nd = m \lambda_{\max} \quad (5)$$

$$2nd = (m+1) \lambda_{\min} \quad (6)$$

donde n es el índice de refracción de la capa de óxido (que se considera 2,2 en la bibliografía), d es el espesor de la capa, m el grado de interferencia y por último λ_{\max} y λ_{\min} son las longitudes de onda del máximo y el mínimo de reflexión.

Para los distintos colores observados el máximo y el mínimo se localizan en la región visible por lo que se puede deducir el valor del espesor de la capa aplicando la siguiente ecuación (7):

$$d = \frac{\lambda_{\min}}{4n(1 - \lambda_{\min} / \lambda_{\max})} \quad (7)$$

La película de óxido más fina capaz de ser evaluada por esta técnica es de aproximadamente 30 nm de espesor.

Según la literatura [4], el espesor de la película de óxido es mayor para periodos de 2,5s. Para valores de periodos menores o mayores, la película de óxido presenta menor espesor, posiblemente debido a que el tiempo requerido para que tenga lugar el proceso anódico o catódico es insuficiente o excesivo, respectivamente. Consecuentemente, la concentración de iones cerca de la superficie del electrodo no alcanza el valor ideal para periodos de 2,5 segundos; para valores de periodo inferiores el barrido es demasiado rápido y la cantidad de iones producido es pequeña, mientras que para periodos elevados el barrido es demasiado lento y la fracción significativa de iones producidos, se aleja por difusión de la superficie del electrodo.



4.6 Ensayos de desgaste

De acuerdo con la literatura [6], se valora el número de rotaciones para eliminar la película. La muestra se monta bajo una rueda de goma y se registra el número de rotaciones que son necesarias para eliminar la película.

Para la película coloreada por corriente continua, fueron suficientes entre 200 – 300 vueltas para penetrar en ella, mientras que en el caso de la película coloreada electroquímicamente por corriente alterna fueron necesarios más de 1000 vueltas. Los resultados indican que la película coloreada por corriente alterna presenta una mayor resistencia al desgaste.



4.7 Ensayo de corrosión

- **Niebla salina.**

De acuerdo con estudios previos, [7] y [9] la coloración química también forma una capa coloreada porosa, con un densidad porosa del orden de 10^{11} poros/cm² y una porosidad del 20-30 %, consistiendo en cristales de un tamaño de 5-14 nm. Esto produce películas blandas y fácilmente dañables y una baja resistencia a la abrasión.

La película formada mediante corriente continua es delgada pero compacta, mientras que la película formada por corriente alterna es gruesa y compacta debido al alternante campo eléctrico. La película pasiva por corriente alterna conlleva disolución cíclica y deposición y tiene una superficie más suave y los poros a través de los cuales los iones metálicos difunden desde la película a la interfase de la disolución durante el crecimiento son pequeños y bien distribuidos.

Las curvas de polarización permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado. Si polarizamos un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico se pueden obtener pares de valores de corriente y potencial. Si en el eje de las abscisas se grafica el valor absoluto de la corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial E obtendremos el diagrama de Evans. Se observa que existe un valor para el cual la corriente anódica es igual que la corriente catódica que se denomina i_{corr} y que corresponde a un potencial E_{corr} .

E_a es el potencial del ánodo y E_c el potencial del cátodo, E_a y E_c son los potenciales medidos cuando circula una corriente i .

E_a^0 y E_c^0 son los potenciales de estándares de equilibrio de las reacciones anódica y catódica respectivamente.

$$h_a = E_a^0 - E_{\text{corr}} \quad (8)$$

$$h_c = E_c^0 - E_{\text{corr}} \quad (9)$$

donde h_a es el sobrepotencial anódico y h_c es el sobrepotencial catódico.

El sobrepotencial h muestra cuánto se aparta el potencial del ánodo o del cátodo del valor de



E_{corr} . Cuando apartamos el valor del potencial del electrodo del valor de E_{corr} se dice que se está polarizando el electrodo, por eso la curva se denomina curva de polarización (anódica o catódica). Obtendremos una curva de polarización anódica cuando se aplica un sobrepotencial anódico, y una curva de polarización catódica cuando se desplaza en sentido catódico respecto del E_{corr} .

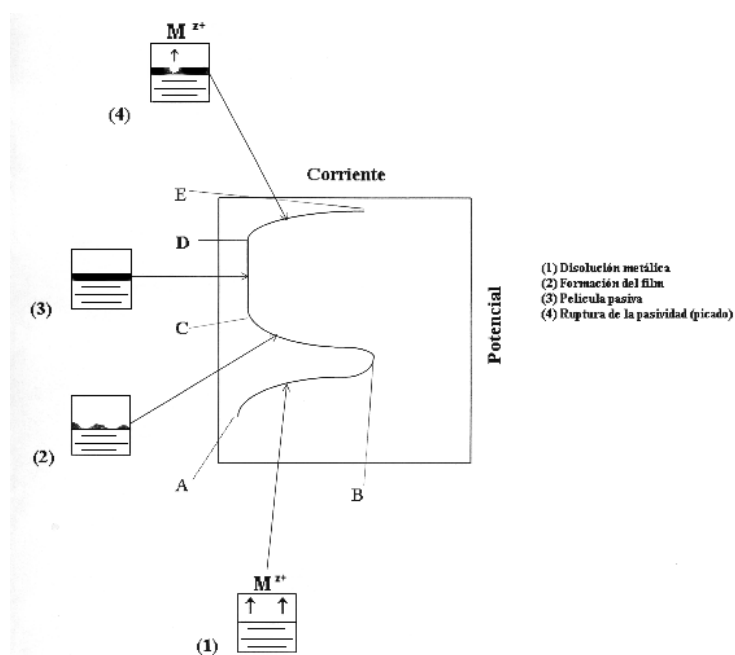


Figura 101. Curva de polarización

En una disolución acuosa la superficie alcanzará el valor de un potencial relativamente estable E_{corr} que dependerá de la habilidad y la velocidad con que los electrones pueden intercambiarse en las reacciones anódica y catódica.

Si polarizamos un electrodo en sentido anódico y en el eje de las abscisas se grafica el valor absoluto de la corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial E obtendremos, en el caso del acero inoxidable, un diagrama como el de la figura nº 101. En la curva de polarización anódica de un acero inoxidable en un medio agresivo (ej: una disolución que contiene cloruro de sodio, como el agua de mar) puede observarse el proceso de pasivación.

La pasivación de un metal se relaciona con la formación de una capa superficial protectora de productos de corrosión que inhibe las reacciones de disolución del metal. Muchos de los metales y aleaciones utilizados en ingeniería se pasivan volviéndose muy resistentes a la corrosión. Entre ellos podemos mencionar el níquel y muchas de sus aleaciones, el titanio, el



acero inoxidable.

En la figura 101 se puede observar que la curva de polarización anódica del acero inoxidable consta de varias regiones:

- a) Una región (AB) donde predomina la disolución del metal en la que la corriente aumenta al aumentar el potencial
- b) Una región (BC) en que al comenzar a formarse una película delgada de óxido sobre la superficie la reacción de disolución se va inhibiendo y la corriente descende
- c) Una región (CD) en que la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad, al producirse un incremento brusco de la corriente debido, por ejemplo, a un proceso de picado
- d) Una región (DE) que comienza en el potencial de ruptura y donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente.

La figura 102 siguiente reproduce el modelo de Genshaw-Brusic-Bockris que describe la formación de la capa pasiva sobre un metal.

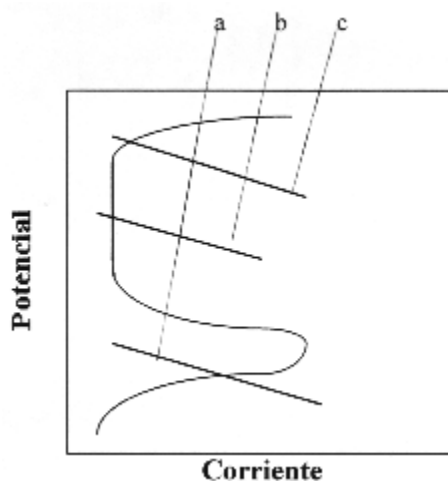


Figura 102. Curva de polarización

El análisis de la curva de polarización anódica juntamente con el de la curva de polarización catódica permitirá deducir la condición espontánea del sistema, es decir cuando no se aplique



polarización sobre el mismo, que corresponde al potencial a circuito abierto E_{corr} .

Las líneas a, b y c de la figura número 102 corresponden a tres casos posibles de intersección de la curva anódica con la catódica. Recordemos que la intersección implica la condición en que la corriente del proceso anódico es igual a la del proceso catódico y por lo tanto corresponde al potencial E_{corr} . En el caso **a** se está en presencia de disolución general (corrosión uniforme) , en el caso b en estado de pasividad y en el caso c se producirá corrosión localizada para ese metal en el medio analizado.

Se realizaron ensayos de niebla salina según la norma ASTM B-117 de placas de acero inoxidable coloreadas por las diferentes técnicas, hallándose mejores resultados en las muestras obtenidas por corriente alterna que en la corriente continua y en la oxidación térmica.

Tras 300 horas las muestras obtenidas por corriente alterna no presentan corrosión, mientras que las muestras obtenidas por corriente continua presentan corrosión por picadura de número 2 de acuerdo con la clasificación de la literatura [3].

Las muestras realizadas por oxidación térmica tras 300 horas de ensayo en niebla salina, presentan una corrosión general de número 6 según [3], lo que demuestra que la capa formada es porosa y blanda.

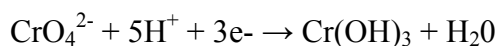
Tras 1000 horas de ensayo se observa el inicio de corrosión por picadura en el caso del acero inoxidable coloreado por corriente alterna de número 1 según la clasificación [3].



4.8 Mecanismo de crecimiento del óxido

El mecanismo propuesto en la literatura [5] para el crecimiento del óxido en el acero inoxidable en presencia o ausencia de ácido crómico son las siguientes:

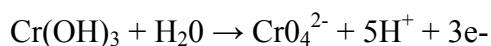
Reacción catódica:



Reacción anódica:

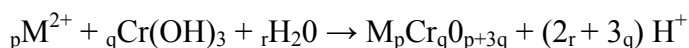


Estas dos reacciones ocurren espontáneamente a temperatura ambiente aunque a una velocidad muy baja. La polarización cíclica permite acelerar este proceso.



La película tiene lugar por la hidrólisis de los dos iones metálicos con la consecuente precipitación de un óxido mixto.

Reacción de Hidrólisis:



con $z_p = 2r + 3q$ y $\text{M} = \text{Fe, Cr o Ni.}$

De acuerdo con el mecanismo de Ogura et Al., la electrolisis llevada a cabo con valores pequeños de $i_{\text{máx}}$, dan lugar a concentraciones de iones (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) alrededor del electrodo bajas.

Sin embargo, la electroreducción de estos iones disueltos durante el barrido catódico finalizaría en un corto periodo de tiempo, produciendo en el potencial inverso valores aún más negativos.

Un potencial positivo fuerza la disolución del acero, y la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} tienen lugar con la corriente catódica o en la zona de bajo potencial de polarización. Los iones metálicos generados por ambas reacciones son hidrolizados para formar un óxido espinela rico en Cr.



En el presente trabajo se observa que la especie que se forma podría corresponder con un óxido nanocristalino del tipo espinela Cr_2FeO_4 . Esto es posible contrastarlo en el caso de la oxidación térmica mediante la combinación de las técnicas de difracción Rayos X Rasantes y la técnica fotoelectrónica. En la primera de ellas se confirma la aparición de picos que corresponden con dicha espinela Cr_2FeO_4 y en el caso de la técnica fotoelectrónica, se confirman las especies Cr^{3+} y Fe^{2+} de dicha especie Cr_2FeO_4 .

El contenido en Niquel se mantiene constante y es similar al valor del propio sustrato, por lo que se concluye que no interviene en la reacción, quedando descartado en el mecanismo que inicialmente planteaba la literatura [5].





5. ANÁLISIS ECONÓMICA

El coste del proyecto se podría definir como la suma de los costes de los recursos utilizados, es decir sería la suma de los costes de material, capital en cuanto a aparatos, tiempo, energía, espacio e información utilizada.

$$C = [mC_m] + \left[\frac{C_t}{n} \right] + \left[\frac{\dot{C}_L}{\dot{n}} \right] + \left[\frac{\dot{P}C_e}{\dot{n}} \right] + \left[\frac{A\dot{C}_s}{\dot{n}} \right]$$

$\frac{\text{cost}}{\text{component}} = \frac{(\text{material} + \text{tooling} + \text{overhead} + \text{power} + \text{space rental} + \dots)}{\text{component}}$

Figura 103. Definición del coste

$$C = [mC_m] + \left[\frac{C_t}{n} \right] + \left[\frac{\dot{C}_L}{\dot{n}} \right] + \left[\frac{\dot{P}C_e}{\dot{n}} \right] + \left[\frac{A\dot{C}_s}{\dot{n}} \right]$$

Table 11.2 The resources consumed in production

Resource	Symbol	Unit
Materials: inc. consumables	C_m	\$/kg
Capital: of equipment	C_c	\$
cost of tooling	C_t	\$
Time: overhead rate	\dot{C}_L	\$/hr
Energy: power	\dot{P}	kW
cost of energy	C_e	\$/kWh
Space: area	A	m ²
cost of space	\dot{C}_s	\$/m ² h
Information: R & D	C_i	\$/yr
royalty payments		

$$n = \text{batch size} \quad \dot{n} = \text{batch rate}$$

Figura 104. Desglose del coste

Para el caso de espacio e información empleada, se hace difícil calcular el coste que han supuesto durante la elaboración del proyecto. Por lo tanto, aunque se tendrían que tener en cuenta, no se añadirán al coste total calculado.

Para el cálculo de horas dedicadas, en relación a recursos humanos, se ha considerado que el plazo de realización del proyecto ha sido de 9 meses, esto equivale de forma aproximada a unas 500 horas de trabajo. Se considera que el precio/hora de un ingeniero superior es de aproximadamente 40€/hora.

Para estimar el coste del capital, se ha calculado el coste asociado a los aparatos utilizados



durante la elaboración del proyecto, así como el coste relacionado con las técnicas de caracterización empleadas.

A continuación se muestra una tabla resumen indicando el precio aproximado de los materiales y aparatos utilizados en la realización del proyecto, el precio asociado a cada muestra relacionados con las técnicas de caracterización empleados, así como el coste asociado al personal durante la elaboración de las diferentes etapas del proyecto.

Material empleado	
Placas de acero inoxidable austenítico	
Sustancias químicas (etanol, ácido nítrico, ácido sulfúrico,...).	
Disco de corte	
Papel de desbaste	
Suspensión de pasta de diamante (pulir)	
Bata de Laboratorio, gafas de seguridad, fotocopias,...	
TOTAL:	3.000 €

Tabla 16. Costes del material empleado

Coste del capital empleado, asociado a los aparatos utilizados, así como las técnicas de caracterización empleadas durante la elaboración del proyecto:

Aparatos empleados	
Espectrómetro de Emisión	
Fuente de alimentación continua	
Generador de funciones acoplado a un amplificador de señal	
Osciloscopio	
Espectrofotómetro Spectro Guide Byk Gardner 45/0	
Cámara de Niebla Salina	
Horno (mufla) Struers	
Máquina de corte modelo Struers Accutom-50	
Embutidora Struers Labopress-3	
Desbastadora-Pulidora Presi	
Ordenador	
TOTAL:	56.000 €

Tabla 17. Costes de los aparatos empleados

Considerando que cada aparato presenta un coste (C_c), el precio asociado a los aparatos (C_L) (asociado a cada muestra), se puede calcular con la siguiente expresión (10):

$$C_L = C_{L0} + (C_c / t) \quad (10)$$

Donde C_{L0} se considera que es el precio asociado al personal en una hora (por tanto



consideramos que son 40€/hora en el caso de un ingeniero superior o 15€/hora en el caso de un técnico) y el tiempo trabajado en el equipo o aparato.

Aparatos empleados	Horas/Muestra	Coste (€) relacionado con el equipo
Espectrómetro de Emisión	1	1000
Fuente de alimentación continua	1	415
Generador de funciones GF1100 acoplado a una fuente bipolar Kepco	1	750
Osciloscopio	1	900
Espectrofotómetro Spectro Guide Byk Gardner	1	100
Cámara de Niebla Salina	1000	1300
Horno (mufla) Struers	7	80
Máquina de corte modelo Struers Accutom-50	1	100
Embutidora Struers Labopress-3	1	500
Desbastadora-Pulidora Presi	3	300
Ordenador	30	73
TOTAL:	1047	5518

Tabla 18. Costes relacionados con el equipo

El precio de las sesiones dedicadas en los Servicios Científicotécnicos de la Universidad de Barcelona, corresponde con las horas dedicadas a la observación por Microscopia Electrónica de Barrido (sesiones en el SEM (Scanning electronic Microscopy) y la correspondiente preparación de muestras, estudios por Difracción de Rayos X y análisis por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Técnicas de Caracterización	Precio por sesión para un centro público (€/h)
Microscopio electrónico de barrido	60
Difracción de rayos X	21
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	97

Tabla 19. Precio por sesión según la técnica de caracterización

Técnicas de Caracterización	Coste asociado a cada muestra (€)
Microscopio electrónico de barrido	189
Difracción de rayos X	84
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	970
Total	1243

Tabla 20. Coste asociada a cada muestra según la técnica de caracterización



Coste relacionado con los equipos utilizados (€)	5518
Coste asociado con las técnicas de caracterización (€)	1243
Coste total del capital (€)	6761

Tabla 21. Coste relacionado con el capital

Coste del tiempo dedicado durante la realización del proyecto:

A continuación se calcula el coste asociado al personal durante la elaboración de las diferentes etapas del proyecto, teniendo en cuenta que el precio/hora calculado es de aproximadamente 40€/hora.

Horas empleadas por personal	Coste (€/h)
Ingeniero Superior: 500 h	40
Técnico de Laboratorio: 20 h	15

Tabla 22. Coste asociado a gastos de personal

Total: 20300 € asociados a gastos de personal

Energía	Coste (€)
Potencia: 4,4 kW x 2 meses x 1,63 €	14,3
Consumo: 416 kWh x 0,095 €	39,7

Tabla 23. Coste asociado a gastos de energía

Total (considerando los 9 meses de duración): 243 €

COSTE TOTAL:

Coste relacionado con el material (€)	3000
Coste relacionado con los equipos utilizados (€)	5518
Coste asociado con las técnicas de caracterización (€)	1243
Coste asociado al personal (€)	20300
Coste asociado a la energía (€)	243
Coste total (€)	30304
COSTE TOTAL (€) + 16 % I.V.A	35152

Tabla 24. Coste total del proyecto



6. ANÁLISIS IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

El estudio de este proyecto enfoca su principal análisis en la coloración del acero inoxidable por electrolisis sin añadir en la disolución acuosa CrO_3 , es decir Cr^{6+} , ya que el cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero.

El Cromo (VI) según la ficha de Seguridad Química N° CAS 1333-82-0 es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Cuando es un compuesto en contacto con la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas, dermatitis y úlceras. El contacto prolongado puede producir sensibilización de la piel. La exposición a inhalación prolongada puede originar reacciones asmáticas. Después de ser respirado el Cromo (VI) puede causar irritación de la nariz y sangrado de la nariz, incluso puede afectar al tabique nasal dando lugar a perforaciones. Otros problemas de salud causados por el Cromo (VI) son;

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón
- Muerte

Como principal residuo de nuestra disolución tenemos ácido sulfúrico. Según la ficha de Seguridad Química n° CAS 7664-93-9 este ácido es corrosivo de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión, la inhalación del aerosol de la sustancia puede origina edema pulmonar. El impacto ambiental del ácido sulfúrico es sobre el pH del agua. El rango de pH acuoso que no es del todo letal para los peces es de 5-9. Por debajo de un pH de 5.0 se produce una rápida disminución de las especies de peces y de la biota que los sustenta. El



impacto ambiental secundario del ácido sulfúrico está en que su presencia que incrementa la toxicidad de otros contaminantes, tales como los sulfuros y los metales, a través de su disolución.

Debido a que la disolución es principalmente de ácido sulfúrico, ésta deberá ser neutralizada previamente.

A pesar de que no introducimos ácido crómico, durante el proceso de electrolítico se crean especies de Cr^{3+} e incluso pueden formarse especies de Cr^{6+} , por lo que como alternativa para su gestión se pueden emplear materiales adsorbentes de dichas especies [15]. El primer material es una organozeolita que adsorbe Cr(VI) en presencia de otros cationes y aniones. El segundo un monolito totalmente elaborado con zeolita, estable y resistente en los residuales líquidos, con una capacidad de intercambio de iones Cr(III) de 0.91 meq/g de monolito.

Los dos materiales desarrollados permiten diseñar sistemas para la eliminación de especies de Cromo presentes en aguas residuales industriales. La organozeolita se presenta con una elevada especificidad para la adsorción de Cr(VI) en presencia de los aniones usualmente encontrados en las aguas de tenerías y en las condiciones de temperatura y pH típicas de esos residuales. La tecnología desarrollada para la elaboración de los monolitos ha resultado novedosa y confiable. Las propiedades físicas y químicas de los monolitos ZSN, especialmente su elevada resistencia química y a la compresión, y capacidad de intercambio iónico permiten afirmar que el nuevo material es una solución importante a la contaminación de aguas por especies de Cromo.



7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso de la coloración térmica se han detectado una serie de desventajas frente a la coloración electroquímica:

Presenta una gama limitada de colores. Se aprecia una mayor influencia de la temperatura en el resultado final del color obtenido, que en el caso de la variable tiempo, cuya influencia es menor.

Debido a que dentro del horno existen zonas a diferentes temperaturas, será necesario adecuar las dimensiones del horno a la pieza, de manera que mantenga una temperatura constante en la pieza a tratar. Por la misma razón, se han detectado variaciones de color entre diferentes posiciones del mismo horno, por lo que la posición a colocar la pieza se tiene que fijar previamente.

Los tiempos de ensayo y temperatura son muy superiores respecto a la coloración electroquímica.

El comportamiento de resistencia a la corrosión y desgaste es muy inferior respecto a la resistencia que presentan las placas realizadas por electrolisis, obteniendo valores más favorables en el caso de corriente alterna.

En la coloración electroquímica, los resultados obtenidos muestran que el espesor de la capa formada depende del tiempo de inmersión, de la composición y temperatura de la disolución y de la superficie a tratar del acero inoxidable.

De entre todas las posibilidades de realizar la electrólisis, en el caso de no emplearse ácido crómico en la disolución, la electrolisis debe hacerse por corriente pulsante, en unas condiciones de i_{\max} e i_{\min} fijadas. En el presente trabajo la corriente pulsante es de tipo triangular, siendo $i_{\max} = 0.46 \text{ A/dm}^2$ e $i_{\min} = -0.27 \text{ A/dm}^2$.

Tras valorar los resultados de color de las diferentes probetas variando el tiempo y la temperatura se puede establecer que la temperatura más aconsejable para realizar la electrolisis por corriente alterna es entre 70°C y 80 °C dependiendo del color que se necesite, ya que para temperaturas de 60°C a tiempos cortos (15 y 30 minutos), el color conseguido no es muy intenso, por lo que es necesario trabajar a tiempos mayores del orden de 45 minutos.



Para caracterizar la capa formada, la técnica que ha aportado más información es la fotoelectrónica de rayos X (ESCA) en combinación con la difracción de rayos X rasantes. Mediante estas técnicas se confirma que la especie que es responsable del color podría corresponder con una espinela del tipo Cr_2FeO_4 , tal como indica el mecanismo de la literatura [5]. En el caso de la oxidación térmica, se verifica un pico en el difractograma que corresponde con la ficha de dicha espinela y mediante la técnica fotoelectrónica de rayos X confirmaríamos la formación de especies de Cr^{3+} y Fe^{2+} y la aparición de oxígeno.

Se confirma que la variación del color es debido a la variación de espesor de óxido generado por el tratamiento ya que debido a la diferencia de fase entre los rayos de luz reflejados por la superficie del óxido formado durante el tratamiento y los reflejados por la superficie metálica observamos la formación de color. Es decir, variando las condiciones de tiempo, temperatura o incluso empleando diferentes técnicas de coloración, mediante la técnica fotoelectrónica de rayos X, se observa que las especies formadas son las mismas, por lo que se descarta que la variación de color sea debido a diferentes especies que se formen al variar las condiciones.



CONCLUSIONES

El método electroquímico presenta ventajas importantes al compararse con la oxidación térmica:

- El tiempo de formación de la película de óxido es muy inferior.
- Presenta mejor control experimental de los parámetros con objeto de conseguir el color deseado
- No es necesario trabajar a temperaturas muy elevadas (inferiores a 100 °C).

Contrastando los diferentes métodos electroquímicos, el más adecuado es el realizado por corriente alterna, ya que:

- Es una alternativa para evitar introducir ácido crómico en la disolución
- A su vez se han hallado mejores resultados de desgaste
- Presenta mejor resistencia a la corrosión que el método por corriente continua.

Como conclusión final, se determina que el método más óptimo para realizar la coloración de los aceros inoxidables es el electroquímico aplicando corriente alterna, ya que es una gran ventaja medioambiental no introducir ácido crómico en la disolución y el color obtenido con dicho método presenta mejores propiedades funcionales (de resistencia al desgaste y a la corrosión).





AGRADECIMIENTOS

A través de estas líneas me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que me han ayudado durante este proyecto de una manera directa o indirecta.

Quiero agradecer a la Dra. Núria Llorca y al Dr. Pere Molera la oportunidad brindada de realizar dicho proyecto y la dedicación que han tenido en todo momento. También me gustaría agradecer la ayuda recibida al Dr. Cesar Ferrater, al Dr. Joan Esteve y al Dr. José Antonio Ortega.

Por último quiero agradecer a Luis, a mis padres y a mis dos hermanos todo el apoyo que me han demostrado.





BIBLIOGRAFÍA

Libros:

- [1] Los aceros inoxidables. Grabiele Di Caprio. Grupinox Barcelona 1987
- [2] La colorimetria. Bayer Farben Revue. Junio 1971 Dr. B. Kramer
- [3] Ensayos de Corrosión F.A Champio Urma S.A 1976

Artículos:

- [4] J.H Wang; J.G. Duh *Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method*. Surface Coatings Technology 73 (1995) p. 45-51
- [5] Karina de Oliveira Vasconcelos, Nerilso Bocchi, Romeu C. Rocha-Filho and Sonia R. Biaggio. *An Environmentally Friendly and Practical Method for Obtaining Color on Stainless Steel by Interference*. Journal of The Electrochemical Society, 152 (11) B491-B494 (2005)
- [6] J. Zhang, L. Yan, Y. Qiao, C. Cao, J. Zhang and G-D. Zhou. *A green process for colouring stainless steel*. Institute of Metal Finishing 83 (2) 95-98 (2005)
- [7] R. Conrado, N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho, S.R. Biaggio. *Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method*. Electrochimica Acta 48 (2003) p. 2417-2424
- [8] Leonardo S. Andrade, Sandro C. Xavier, Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio. *Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration*. Electrochimica Acta 50 (2005) p. 2623–2627
- [9] L. V. Taveira,^a E. Kikuti,^b N. Bocchi,^b and L. F. P. Dick. *Microcharacterization of Colored Films Formed on AISI 304 by Different Electrochemical Methods* Journal of The Electrochemical Society, 153 - 10 B411-B416 (2006)



[10] E. Kikuti a, N. Bocchi a, J.L. Pastol b, M.G. Ferreira c,d, M.F. Montemor d, M. da Cunha Belo b,d, *Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment*, Corrosion Science 49 (2007) p.2303–2314

[11] E. Kikuti, R. Conrado, N. Bocchi, S.R. Biaggio y R.C. Rocha-Filho. *Chemical and Electrochemical Coloration of Stainless Steel and Pitting Corrosion Resistance Studies* Journal Brazilian Chemical Society Vol 15, Nº 4, p. 472-480, (2004)

[12] M.J Carmezim, F.G. Carvalho, M.O. Figueiredo *Improving the passivating efficiency of conversion films on stainless steel by thermal treatment*. Thin Solid Films. Vol 258, p. 194-197, (2005)

[13] XU.J., Bai, X., He,F., Fan, Y. *The growth mechanism of the colored film on the stainless steel by ^{18}O tracing and nuclear reaction analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Vol. 149, (1999), p.147-152

[14] M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D Davidson and N.S. McIntyre *X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds*. Surface and Interface Analysis. (2004), 36, 1550-1563

[15] G. Rodriguez Fuentes, P. Avila Garcia “*Nuevos materiales zeolíticos para la adsorción de cromo (III) y cromo (VI) de residuales industriales*” Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, 8 de Octubre 2006.

Patentes:

[16] James Howard, Smith Colin George, Tottle Leslie Goddridge *Colouring Stainless Steel* GB1122172 (1968).

[17] T.E. Evans, H. James, C.G. Smith *Colouring Stainless Steel* GB1122173 (1968).



Material obtenido de la red (Septiembre 2008):

www.lusol.com.uy/iboletin6.html

www.cdb.es

<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

<http://www.ing.unlp.edu.ar/quimica/QCACOR3.htm>

www.euro-inox.org

<http://www.twenga.es/dir-Jardin-y-bricolaje,Equipos-de-medida,Osciloscopio>

<https://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3177>

<http://www.cideteq.mx/index/analisisquim>

<http://www.postech.ac.kr/ce/great/publication/interjour/interjour101.pdf>

<http://icpr.snu.ac.kr/resource/wop.pdf/J01/2006/049/R01/J012006049R010187.pdf>

<http://www.iberomet.org/archivo/IberometIX/IberometIX/articulos/comision8/IBMC08-01.pdf>

http://www.sct.ub.es/w3/wcat/hom/hom_0000.htm

http://www.byk.com/instruments/applications/es/4_1_ES.php



